

N° D'ORDRE 64

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

PAR

Ladislav SCHWARCZ

INGÉNIEUR-CHIMISTE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE.

1^{re} THESE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE ET SPECTRALE DE
QUELQUES COLORANTS OXYAZOÏQUES.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le 17 Juillet 1939 devant la Commission d'examen

Mme RAMART-LUCAS ... *Président.*

M. CABANNES }
Mlle MONTAGNE } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE F. DESHAYES

83, Rue de la Santé, 83

1939

N° D'ORDRE 64

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Ladislav SCHWARCZ

INGÉNIEUR-CHIMISTE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE ET SPECTRALE DE
QUELQUES COLORANTS OXYAZOÏQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le 17 Juillet 1939 devant la Commission d'examen

Mme RAMART-LUCAS .. *Président.*

M. CABANNES }
Mlle MONTAGNE } *Examineurs.*

PARIS
IMPRIMERIE F. DESHAYES
83, Rue de la Santé, 83

1939

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	H. LEBESQUE.	LESPIEAU.	Ch. FAERY.
	Emile PICARD.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	Léon BRILLOUIN.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	GUILLET.	PORTIER.	DUBOSQ.
	PÉCHARD.	MOLLIARD.	BOHN.
	FREUNDLER.	LAPICQUE.	RABAUD.
	AUGER.	G. BERTRAND.	
	DANGEARD.	ABRAHAM.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
Emile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN	T Chimie physique.	DE BROGLIE	T Théories physiques.
E. CARTAN	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
A. COTTON	T Recherches physiques.	P. JOB	Chimie générale.
J. DRACH	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE	Physique du Globe.
Charles PÉREZ	T Zoologie.	PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD	T Analyse et mesures chimiques	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM ...	T Botanique.	GARNIER	T Mathématiques générales.
G. JULIA	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÈRES	Mécanique théorique des fluides.
C. MAUGUIN	T Minéralogie.	HACKSPILL	T Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY ..	T Pétrographie.	LAUGIER	T Physiologie générale.
N	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT	Technique aéronautique.
A. DENJOY	T Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
Eugène BLOCH	T Physique.	CHAZY	T Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT	T Physique théorique et Physique céleste.	H. GAULT	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	CROZE	Recherches physiques.
A. DEBIERNE	T Physique générale et Radioactivité.	DUPONT	T Théories chimiques.
A. DUFOUR	T Physique (P. C. B.).	LANQUINE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	VALIRON	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND .	T Botanique.	BARRABÉ	Géologie structurale et Géologie appliquée.
M. JAVILLIER	T Chimie biologique.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
ROBERT-LÉVY	T Physiologie comparée.	F. PERRIN	Théories physiques.
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	VAVON	Chimie organique.
Henri VILLAT	T Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Ch. JACOB	T Géologie.	CHATTON	T Biologie maritime.
P. PASCAL	T Chimie minérale.	AUBEL	Chimie biologique.
M. FRÉCHET	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON	T Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE .	Physique générale et Radioactivité.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	PLANTEFOL	Biologie végétale (P. C. B.).
H. BÉGHIN	T Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND	Mathématiques.
		CHAUDRON	Chimie (P. B. C.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A mon Cher Maître
Madame RAMART-LUCAS
Professeur à la Sorbonne.

*Hommage de ma respectueuse
et très profonde gratitude.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

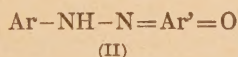
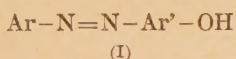
A MES PARENTS

INTRODUCTION

L'intérêt que l'étude des combinaisons azoïques a suscité tient non seulement à la place importante qu'elles occupent parmi les autres classes de colorants, mais aussi au fait qu'elles sont susceptibles de subir aisément des transformations intra-moléculaires.

Depuis que Liebermann, Zincke et Bindenwald (1) ont constaté que l'on peut obtenir un même azoïque soit en condensant un phénol en milieu alcalin, soit en traitant un composé quinonique avec la phénylhydrazine, de nombreuses recherches ont été poursuivies afin de préciser leur structure.

C'est qu'en effet la première de ces méthodes de synthèse devait conduire normalement à la formation d'un oxyazoïque I, alors que la seconde devait donner une quinone-hydrazone II. De plus, les substances obtenues par l'une ou l'autre méthode donnaient des dérivés identiques.



Pendant plus d'un demi-siècle, l'opinion des chimistes a été très divisée sur la question de savoir laquelle des formules I ou II on devait attribuer à ces composés. Les résultats expérimentaux furent eux-mêmes très discutés, et interprétés suivant les auteurs de façons différentes.

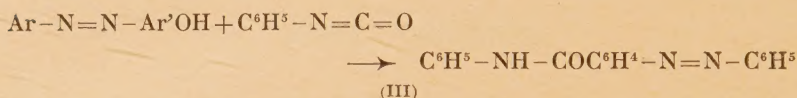
Dans l'ensemble, les savants ont tenté, pour déterminer cette structure, de préparer des dérivés caractéristiques de l'une ou de l'autre des fonctions phénol ou quinone en vue d'étudier soit leur comportement chimique, soit leurs produits de transformation.

C'est ainsi que Goldschmidt (2) traite ces substances par

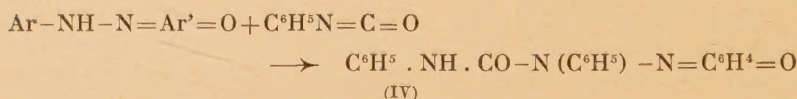
(1) B. 16, 2858 (1883) ; B. 16, 1653 ; B. 17, 3032.

(2) G. et ROSELL, B. 23, 487.

de l'isocyanate de phényle. Selon la constitution de l'azoïque, ce réactif devait fournir des produits différents. Un corps de formule I donne en effet une phényluréthane III :



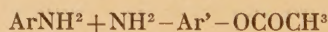
alors que la quinone hydrazone II devait former une urée substituée IV :



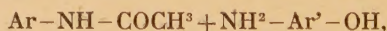
Or, les substances III et IV ont des propriétés différentes ; en effet, alors qu'une phényluréthane est aisément saponifiable, une urée substituée telle que IV est stable dans les mêmes conditions. De plus, le produit de réduction de IV, possédant un groupe OH, doit être soluble dans les alcalis.

Le corps obtenu par Goldschmidt ayant les propriétés d'une uréthane, il en déduisit que les oxyazoïques ont la formule I.

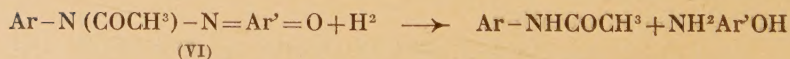
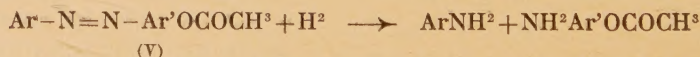
Cependant, ayant effectué des recherches sur les dérivés acétylés des oxyazoïques (3), il change peu après d'opinion. En effet, suivant que les azoïques possèdent la structure I ou II, on doit attribuer à leurs dérivés acétylés les constitutions V ou VI, lesquelles, par réduction, doivent normalement fournir dans le premier cas



et dans le deuxième cas



selon les schémas :



(3) G. et BRUBACHER, B. 24, 2300 ; G. et POLLACK, B. 25, 1324.

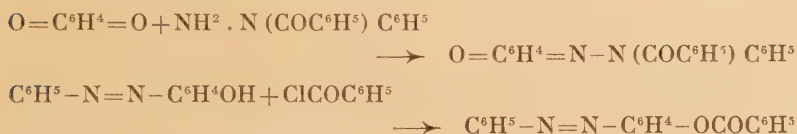
Ayant obtenu avec le benzène-azo-p-crésol de l'acétanilide et du p. aminophénol, il admet que les oxyazoïques sont en réalité des quinones hydrazones II.

Meldola (4) et ses élèves reprennent cette étude ; ils montrent que, en réalité, la réduction des dérivés acétylés fournit quatre produits :

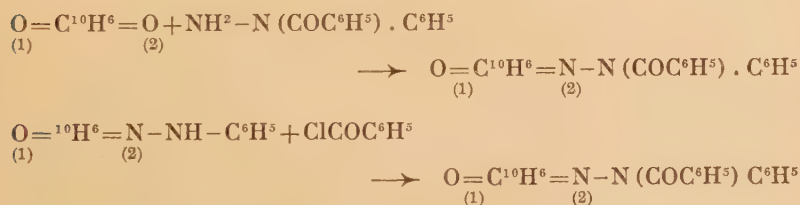


et que, par suite, aucune conclusion ne peut être donnée concernant l'établissement de la structure des oxyazoïques par cette méthode.

Etudiant des combinaisons de la série benzénique et naphthalénique, Mac Pherson (*) constate que si l'on condense la p. quinone avec la benzoylphénylhydrazine, il se forme un produit différent de celui qu'on obtient en traitant le p. oxyazobenzène avec le chlorure de benzyle :



alors que si l'on effectue les mêmes réactions dans la série orthonaphtalénique, il ne se forme qu'une seule substance :



Il admet, d'après cela, que les paraoxyazoïques possèdent la structure I et les orthooxyazoïques la structure II.

Les discussions se poursuivent encore pendant un certain temps entre les chimistes concernant l'interprétation des résultats obtenus par l'étude des produits acidylés des oxyazoïques.

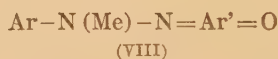
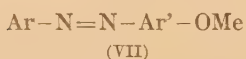
(4) M. et MORGAN, *Journ. Chem. Soc.*, 55, 114 ; M. et HAWKINS, *id.*, 63, 923 ; M. et BURLS, *id.*, 63, 930 ; M. et HANES, *id.*, 65, 837.

(*) B. 28, 2414 ; *Amer. Chem. Journ.*, 22, 364 ; *id.*, 37, 315.

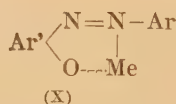
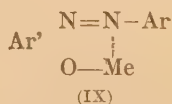
Enfin, quelques années plus tard, Auwers (5) devait montrer que les conclusions que l'on peut tirer de telles recherches, en ce qui regarde la structure des oxyazoïques, perdent toute signification par le fait que les acidyl phénylhydrazones se transforment aisément en acidyloxyazoïques.

Zincke avait déjà pensé que les oxyazoïques pouvaient, suivant les conditions du milieu, prendre soit la forme I (en solution alcaline), soit la forme II (milieu acide).

En étudiant les différents sels alcalins des oxyazoïques, Hantzsch (6) arrive à la conclusion qu'il doit exister un équilibre entre les deux formes. Cet équilibre se déplace suivant la température, la nature du solvant, les cations du sel. De plus, ces deux formes ont des couleurs différentes. Mais les deux produits benzoylés de Mac Pherson ayant la même couleur, Hantzsch rejette l'idée d'un équilibre éventuel des formes VII et VIII pour les sels,



et admet l'existence de deux corps tautomères dans lesquels les valences coordinatives occupent des places différentes. Il propose les deux formules IX et X.



Il suppose, de plus, qu'un tel équilibre existe aussi pour les oxyazoïques libres.

Charrier et Ferreri (7) ayant, d'une part, préparé un grand nombre d'éthers oxydes d'oxyazoïques et, d'autre part, ayant constaté que, dans certaines conditions, sous l'influence de l'acide nitrique, les oxyazoïques se scindent en sel de diazonium et phénol, admettent pour les oxyazoïques la forme II.

Enfin, plus récemment, la forme quinonehydrazonique fut nettement mise en évidence par des méthodes chimiques (8).

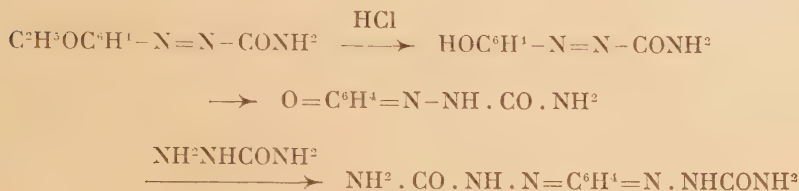
(5) A. et ECHARDT, A. 359, 336 ; A. 360, 1 et 14 ; AUWERS, B. 40, 21, 58, B. 47, 1300.

(6) H. et MEISENBURG, B. 43, 101 ; H. et ROBERTSON, B. 43, 106.

(7) G. 41, II, 718 ; G. 42, II, 117 ; G. 44, I, 118, 405.

(8) BRADLEY et ROBINSON, Soc., 1934, p. 1484 ; C. 351, 1702 ; LAUER MILLER, Am. Soc., 57, 1520 ; C. 35, II, 354 ; WILLSTAETTER, A. 477, 161.

Je citerai seulement les recherches de Borsche, Müller et Bodenstein (9). Ces savants, en faisant agir le chlorhydrate de semicarbazide sur la 4-éthoxy-benzène-azo-formamide, obtiennent la p. quinone-disemicarbazone. Ils expliquent le mécanisme de la réaction par le schéma suivant :



Ils montrent, par ailleurs, que certains oxyazoïques, comme par exemple le 2.4-dinitro-benzène-azo-phénol, sont susceptibles de réagir comme les quinonehydrazones. Ils se condensent notamment avec la dinitrophénylhydrazine, la 4-phénylsemicarbazide ou la 2-nitrophénylhydrazine.

Si les résultats obtenus au cours des recherches faites pour établir la structure des oxyazoïques par des procédés chimiques ont donné lieu à des conclusions contradictoires, il en a été de même quand, dans le même but, on a utilisé certaines méthodes physiques.

Si Auwers et Orton (10) tirèrent quelques renseignements des mesures cryoscopiques, ils ne purent résoudre la question de la structure des oxyazoïques par ce moyen (11).

Les doutes élevés sur la valeur des résultats électro-chimiques de Hantsch (12) amènent ce savant (13) à abandonner les conclusions antérieures d'après lesquelles il avait admis la forme II.

Les mesures de chaleur de combustion de Lenault (14), de conductibilité moléculaire de Puxeddu et Ginnari (15), de parachors de Burawoy et Markowitsch (16), de moments électriques de Bergmann et Weizmann (17), ne purent fournir des résultats nets. La forme I admise par Auwers et Wal-

(9) A. 472, 201 ; A. 475, 120.

(10) *Ztschr. Phys. Ch.*, 21, 355, B. 33, 1302.

(11) A. 360, 20.

(12) B. 32, 590 ; H. et FARINER, B. 32, 3089.

(13) *Ztschr. Phys. Ch.*, 61, 238 ; H. et GLOMER, B. 39, 4152.

(14) C. r. 143, 603.

(15) G. 51, 256.

(16) *Soc.* 1936, 36 ; C. 36, II, 289.

(17) C. 37, I, 837.

ter (18) d'après les mesures de réfraction n'est pas acceptée par Burawoy (19). Pascal (20), d'après les mesures de susceptibilité magnétique, suppose la présence de deux formes tautomères.

Ces constatations n'ont pas retenu l'attention des chimistes.

Ce sont les mesures d'absorption, considérées généralement aujourd'hui comme concluantes, qui ont nettement montré l'équilibre entre les deux formes I et II, équilibre dont déjà Zincke (21) eut l'intuition, mais qui ne peut pas être mis en évidence par les réactions chimiques.

Le premier qui ait songé à appliquer les méthodes d'absorption à la résolution du problème fut Tuck (22). De la comparaison des courbes d'absorption des oxyazoïques avec celles de leurs dérivés éthoxylés, acétylés et benzoylés, il tire les renseignements suivants :

1) Les p. oxyazoïques, leurs dérivés éthoxylés et acétylés ont tous la forme phénolique.

2) Seulement les dérivés éthoxylés des o. oxyazoïques possèdent la structure I, tandis que les o. oxyazoïques libres et leurs dérivés acylés sont des quinones hydrazones.

Avec juste raison, Auwers (23) fait observer à Tuck que les mesures d'absorption n'étaient encore ni assez nombreuses ni assez précises pour permettre d'énoncer des règles générales.

Les travaux spectroscopiques de Uemura (25) et collaborateurs n'ont pas mieux élucidé le problème.

Les recherches de Burawoy et Markowitch (26) constituent un progrès. Ces savants comparent les spectres d'absorption de certains o. oxyazoïques avec ceux de leurs éthers oxydes. De la différence qu'ils observent, ils concluent à l'existence de la forme II pour les o. oxyazoïques libres. La faible différence qu'ils trouvent au point de vue spectral entre les éthers oxydes et les éthers sels des mêmes composés les amènent à admettre que les dérivés acylés des o. oxyazoïques possèdent la structure I.

(18) A. 387, 79 ; A. et HEINKE, B. 61, 1032.

(19) A. 509, 60.

(20) *J. de Ch. et Phys.* (8), 25 (1912), 375.

(21) B. 16, 1563 (1883).

(22) *Soc.* 91, 449.

(23) A. 360, 22.

(25) C. 27, I, 1577, 3068 ; C. 27, II, 2285, 2745 ; C. 28, II, 40.

(26) A. 503, 180 ; 504, 71.

Auwers (27) reproche à ces savants de n'avoir effectué que des mesures qualitatives.

La question est finalement résolue par les travaux de Kuhn et Bär (28). Si Burawoy (29) maintient ses conclusions, toutefois il admet que celles de Kuhn et Bär sont possibles.

Kuhn et Bär, se basant à la fois sur leurs travaux spectroscopiques, effectuées en particulier sur quelques termes à la série naphthalénique, ainsi que sur les reches de Burawoy et Markowitsch, arrivent à la conclusion qu'il *n'y a pas de différence fondamentale entre les dérivés o. et p. oxyazoïques et que, dans tous les cas, il y a un équilibre qui se déplace suivant le solvant.*

Mme Ramart (30) a repris cette étude sur un certain nombre d'oxyazoïques appartenant à différentes séries et possédant divers substituants. Elle a constaté que l'équilibre dépend non seulement de la position respective des fonctions sur le noyau, mais encore de la nature du noyau aromatique. C'est ainsi que dans la série benzénique, l'équilibre est déplacé en faveur de la forme I, alors que dans la série naphthalénique, il est déplacé en faveur de la forme II.

J'ai entrepris les recherches qui vont être exposées afin d'apporter une contribution à l'étude des relations entre l'absorption, la réactivité chimique et la constitution des oxyazoïques suivant la structure des noyaux aromatiques.

Mme Ramart (31) ayant observé qu'il existe une différence d'absorption très appréciable entre le toluène et le butylbenzène d'une part et le pseudobutylbenzène d'autre part, ce qui indique un changement dans l'état intérieur du noyau benzénique, on pouvait penser qu'à ce changement dans l'état intérieur du noyau pourrait correspondre une modification dans l'équilibre des oxyazoïques quand on passe des dérivés du toluène (ou du butylbenzène) à ceux du pseudobutylbenzène.

Je m'étais d'abord proposé de partir de l'orthotertiaire butylphénol pour préparer les oxyazoïques correspondants. Malheureusement, la préparation de ce phénol se fait dans

(27) A. 505, 283.

(28) A. 516, 143.

(29) A. 521, 298.

(30) Expériences inédites.

(31) Expériences inédites.

de si mauvaises conditions qu'il ne m'a pas été possible de l'obtenir en quantité suffisante pour en faire une matière première, et j'ai dû me contenter de prendre son isomère, le para pseudobutylphénol.

J'ai préparé, à l'état aussi pur que possible, un certain nombre de dérivés azoïques du p. tertiairebutylphénol et j'ai comparé leur comportement chimique et spectral à ceux des dérivés correspondants du toluène.

La comparaison des spectres d'absorption des dérivés azoïques libres (qui peuvent exister sous les deux formes) avec ceux de leurs éthers oxydes et de leurs éthers sels (qui correspondent seulement à la forme oxyazoïque) m'a permis d'établir entre autres résultats :

1° Que les solutions des dérivés benzène-azoïques du p. crésol et du p. tertiairebutylphénol contiennent à l'état d'équilibre les formes I et II et que la forme quinonique est favorisée dans le cas du benzène-azo-p. tertiairebutylphénol ;

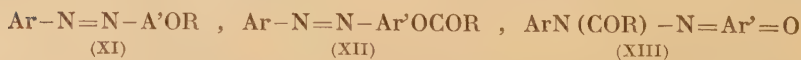
2° Que, par la sulfonation de ces dérivés, l'équilibre est déplacé vers la forme quinonique ;

3° Que les dérivés acétylés de ces composés sont des éthers-sels, c'est-à-dire que l'introduction du groupe acétyle s'effectue sur l'oxygène.

En ce qui concerne l'étude du comportement chimique des oxyazoïques suivant leur constitution, mes recherches ont porté sur leurs propriétés vis-à-vis des magnésiens.

Dans le cas des oxyazoïques libres, on devait naturellement tenir compte, dans la discussion des résultats, de ce que ces substances se trouvent en équilibre sous les deux formes I et II, susceptibles l'une et l'autre de réagir avec les magnésiens.

Comme, dans les conditions des expériences, un tel équilibre n'est guère à envisager dans le cas des dérivés alcoylés et acidylés, il n'y avait lieu d'envisager qu'une seule structure (XI) pour les éthers oxydes et l'une ou l'autre



des constitutions XII ou XIII pour les dérivés acidylés, suivant qu'ils correspondent à la forme I ou à la forme II des oxyazoïques.

Le comportement de chacun de ces derniers vis-à-vis des

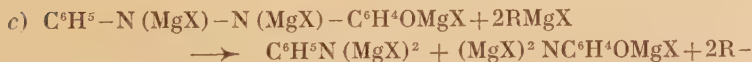
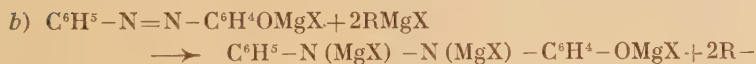
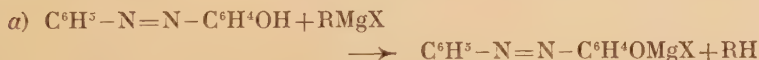
magnésiens devait être différent. Il était à prévoir que XI ne réagirait que par son groupe azo- $\text{N}=\text{N}-$, (XII) à la fois par le groupe azo et par la fonction éther sel, et enfin (XIII) par sa fonction acidyl-quinone-hydrazone.

Il s'ensuit que l'étude de l'action des magnésiens sur les dérivés acidylés devait permettre, entre autres choses, de contrôler les résultats obtenus par analyse spectrale en ce qui concerne leur structure.

Les recherches faites jusqu'ici ayant pour objet d'étudier l'action des magnésiens sur les oxyazoïques sont peu nombreuses.

On peut citer, comme se rapportant à cette question, les travaux faits sur les azocarbures qui contiennent le même groupe fonctionnel $\text{N}=\text{N}-$ que le corps de la forme I. Toutefois, comme il est à prévoir que l'introduction d'autres fonctions sur le noyau aromatique modifie les propriétés du groupe azo, on ne peut tenir compte de ces recherches que dans une certaine limite (surtout dans l'étude des alcoyl-azoïques).

Les seules recherches concernant l'action des organomagnésiens sur les oxyazoïques sont, à ma connaissance, celles de Taurins (32). En faisant agir différents organomagnésiens sur le p. oxyazobenzène, ce savant obtient toujours de l'aniline et de l'amino-phénol, c'est-à-dire des amines primaires. Taurins explique la réaction par le schéma suivant :

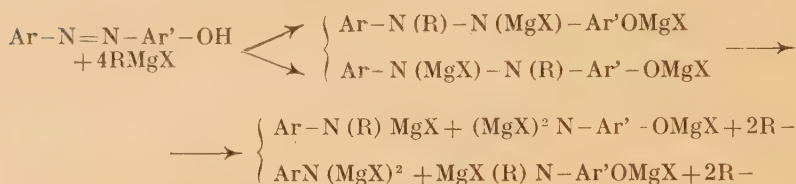


ce qui, à l'hydrolyse, donne l'aniline et le p. amino-phénol.

J'ai repris ces expériences, et, en traitant divers oxyazoïques par des magnésiens, j'ai constaté qu'à côté de la réac-

(32) *J. pr. Ch. (N. F.)*, 149, 1.

tion mentionnée par Taurins, il se fait une autre réaction. Une molécule de magnésien se fixe sur le groupe azo ; à côté d'amines primaires, on obtient des amines secondaires. Ces diverses réactions peuvent être représentées par le schéma :



L'exposé de ce travail est divisé en trois parties :

La première partie est réservée à la préparation des termes de copulation, des oxyazoïques et leurs dérivés éthoxylés et acétylés, puis à la préparation des produits dont nous avons eu besoin pour l'identification des corps obtenus dans les réactions organo-magnésiennes.

La seconde est consacrée à l'étude de l'absorption dans le visible et dans l'ultra-violet moyen des oxyazoïques et de leurs dérivés.

Enfin, la troisième partie se rapporte à l'étude de l'action des organomagnésiens mixtes sur les oxyazoïques et sur leurs dérivés.

Les recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne, sous la direction de Mme Ramart-Lucas, professeur.

Grâce à ses conseils éclairés et à son appui bienveillant, j'ai pu exécuter ce travail. Je suis heureux de lui témoigner ici ma très vive reconnaissance et mon respectueux attachement.

D'autre part, je remercie tout particulièrement Mlle Montagne, maître de conférences adjoint. Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'aide et les précieux conseils qu'elle m'a toujours prodigués au cours de ce travail.

Je remercie bien sincèrement Mme Grumez et Mlle Billet, qui m'ont grandement aidé à effectuer les mesures d'absorption.

Je remercie aussi très sincèrement MM. Buu-Hoi et Ché-Kin-Lin et tous mes camarades.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DES PRODUITS ETUDIES

A. — Préparation des phénols

a) PRÉPARATION DU N. BUTYLPHÉNOL

Un assez grand nombre de méthodes de préparation du n. butylphénol sont décrites dans la littérature. Mais la plupart d'entre elles conduisent à la formation des deux isomères o. et p., qu'on ne peut pas toujours séparer aisément. Ayant besoin de produits absolument purs pour en faire l'étude spectroscopique, j'ai cherché une méthode de préparation qui donne seulement le p.n. butylphénol exempt de son isomère ortho.

La méthode qui consiste à obtenir le p.n. butylphénol par diazotation de la p. butylaniline est trop longue, à cause des difficultés de préparation de la p.n. butylaniline à l'état pur.

La p.n. butylaniline s'obtient par nitration, puis réduction du n. butylbenzène, mais elle est également souillée par l'isomère ortho provenant de la réduction du dérivé o. nitré formé en même temps que le dérivé para. Afin de tourner ces difficultés, j'ai utilisé, en la modifiant un peu, la méthode qu'a employée Baranger (33).

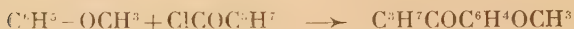
Si l'on traite le phénol par le chlorure de butyle ou de butyryle en présence de chlorure d'aluminium anhydre, on obtient (34) à la fois les dérivés o. et p., mais si l'on effectue cette condensation avec l'anisol, la substitution ne se fait qu'en para.

(33) *Bul. Soc. Chim.* (4), 49, p. 1213.

(34) SANDULESCO et GIRARD, *Bul. Soc. Chim.* (4), 47, 1300 ; JOHNSON-FUSOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1419 ; RICE et HARSEN, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 25, 7.

J'ai donc condensé le chlorure de butyryle avec l'anisol. Le p. butyrylanisol fut ensuite transformé en p.n. butylanisol. Une déméthylation, au moyen d'une solution d'acide bromhydrique à 48 %, m'a permis finalement d'obtenir le p.n. butylphénol.

p. butyrylanisol



Le milieu de condensation employé par Baranger est le sulfure de carbone. J'ai constaté que l'éther de pétrole de point d'ébullition 70°-100° convient parfaitement pour ces condensations ; il a un bon pouvoir dissolvant pour ces composés, il peut être chassé au bain-marie et il est beaucoup moins dangereux que le sulfure de carbone.

On dissout environ 1 mol. d'anisol dans l'éther de pétrole (70°—100°), auquel on ajoute 1 mol. de chlorure d'aluminium anhydre en poudre fine. Puis, tout en agitant mécaniquement, on fait tomber goutte à goutte 1 mol. de chlorure de butyryle. Quand tout le chlorure de butyryle est introduit, on continue l'agitation pendant deux heures. La réaction dégage peu de chaleur et il suffit de refroidir le mélange au moyen d'un bain d'eau.

L'opération terminée, on décompose le produit de réaction par la glace et l'acide chlorhydrique, puis on décante la solution surnageante. Cette solution, séchée sur chlorure de calcium, est évaporée, et le résidu distillé sous vide.

On obtient une fraction passant à 151°-180° sous 18-19 mm. Cette fraction rectifiée distille alors à 159°-161° sous 18 mm.

Le rendement en butyrylanisol brut (bouillant à 151-170° sous 18 mm.) est de 73 % et celui en produit rectifié bouillant à 159-161° sous 18 mm. de 67 %.

Réduction du n. butyrylanisol

Baranger réduit cette cétone avec la poudre de Zn et l'ac. chlorhydrique. Les résultats furent meilleurs quand j'ai appli-

qué la méthode que Sandulesco et Girard (35) utilisent pour la réduction des acylphénols.

J'ai pris 500 gr. de Zn en grenaille, préalablement dégraissé par l'éther de pétrole, séché à l'air, puis décapé par l'acide chlorhydrique dilué. Le zinc est ensuite traité par 600 cm³ d'une solution à 4 % de chlorure mercurique pendant trois heures. La solution est décantée, puis on ajoute au zinc amalgamé 250 cm³ d'acide chlorhydrique ordinaire, on recouvre par 180 gr. de butyrylanisol et on chauffe à reflux. Après quelques heures, on ajoute encore 250 cm³ d'acide chlorhydrique. En répétant encore deux fois cette dernière opération, le chauffage peut être terminé après 20-24 heures. La solution jaune surnageante s'éclaircit. Après décantation, on sèche et distille sous pression réduite. Le P.E. du p.n. butylanisol est 115° sous 18 mm. Le rendement varie de 76 à 80 %.

Déméthylation du p.n. butylanisol



Pour effectuer cette réaction, j'ai utilisé la méthode classique qui consiste à chauffer le corps à démétyler avec une solution d'acide bromhydrique à 48 %. Cette méthode est plus simple, mais le rendement fut inférieur à celui obtenu par Baranger, qui fait passer dans la solution un courant de HBr.

On dissout le p.n. butylanisol dans son volume d'acide acétique glacial, auquel on ajoute la solution d'acide bromhydrique à 48 % jusqu'à apparition de trouble. Puis on chauffe à l'ébullition pendant plusieurs jours. La solution d'acide acétique devient très foncée. Après le chauffage, on neutralise avec le carbonate de sodium et on extrait par l'éther. L'éther séché est évaporé et le résidu distillé sous pression réduite. Le p. butylanisol non déméthylé passe avec une partie du p. butylphénol à 115-135° sous 18 mm. Le p. butylphénol passe à 135-140°. Cette seconde fraction est rectifiée et on sépare la partie bouillant à 136-138° sous 18 mm. Le rendement de déméthylation n'est que 50 %. Baranger obtient 94 %.

(35) *B. Soc. Chim.* (4), 47, p. 1300.

b) PRÉPARATION DE P. PSEUDOBUTYLPHÉNOL

Parmi les nombreuses méthodes indiquées dans la littérature pour préparer le p. pseudobutylphénol, nous en avons essayé plusieurs. Certaines méthodes (36) consistant à provoquer la transposition de l'oxyde de phényle et de pseudobutyle, soit sous l'influence d'un simple chauffage, soit sous l'influence du chlorure d'aluminium, nous ont conduit à des résultats plutôt médiocres. Comme nous avions besoin d'une grande quantité de matière première pour notre travail, nous avons dû chercher une méthode qui nous donne un rendement satisfaisant. Nous avons choisi finalement la méthode d'Huston et Hsich (37), qui consiste à condenser le phénol avec l'alcool butylique tertiaire en présence de chlorure d'aluminium. D'après Huston et Hsich, le rendement est de 45 à 60 % ; nous avons réussi à obtenir 70 à 75 %.

Mode opératoire

On dissout 1 mol. gr. de phénol dans l'éther de pétrole (70°-100°) et, dans cette solution, on ajoute 1 mol. d'alcool butylique tertiaire. En agitant fortement par un agitateur mécanique, on introduit par petites portions 1/2 mol. de chlorure d'aluminium, en maintenant constamment la température à 25°-30°.

L'introduction de chlorure d'aluminium terminée, on agite encore deux heures, puis on décompose par l'eau et l'acide chlorhydrique. Le p. pseudobutylphénol se précipite alors. On le filtre et on lave avec un peu d'éther de pétrole léger (30°-50°), puis on le distille.

Le filtrat contient deux couches ; on sépare la couche d'éther de pétrole. On sèche l'éther de pétrole sur chlorure de calcium, puis on chasse le solvant. La masse noire résiduelle est purifiée. Pour cela, on la reprend à froid avec de la soude à 5 %, on filtre, puis le filtrat est acidifié par l'acide sulfurique à 50 %. Le p. pseudobutylphénol précipite. On extrait par l'éther, et, après avoir chassé le solvant, on le distille.

(36) NATELSON, *J. Am. Ch. Soc.*, 56, 1583 ; GUREWITSCH, *B.* 32, 2428 ; British-Celanese Ltd, E. P. 409136, Richard SMITH, *J. Am. Ch. Soc.*, 55, 3718, et 56, 717.

(37) *J. Am. Ch. Soc.*, 58, p. 439.

On peut éviter cette longue purification, qui donne des résultats médiocres, en s'arrangeant pour obtenir une précipitation aussi complète que possible du p. terbutylphénol après l'hydrolyse chlorhydrique du mélange réactionnel. Par suite, il est recommandé de réaliser la condensation de Friedel dans une solution d'éther de pétrole aussi concentrée que possible. Le P.E. est de 110° sous 30 mm. P.F. 36°. Le rendement est de 70-75 %.

c) PRÉPARATION DE L'OXYDE DE PHÉNYLE ET DE PSEUDOBUTYLE

J'avais préparé ce produit afin de le transformer en p. pseudobutylphénol. Mais la transformation ne se fait que très faiblement. D'autre part, ce produit m'a été utile pour les études spectroscopiques.

Le composé se prépare selon Natelson (38), à partir du phénol et du chlorure de pseudobutyle, en présence de la soude. J'ai fait la réaction dans les conditions indiquées par Natelson. Le produit final est distillé. Il passe à 185-225°. Par distillation fractionnée, on sépare la fraction de 195°-200°, puis, après rectification, il passe à 195°. Le rendement est de 50 %. La transposition de ce produit en p. pseudobutylphénol par l'effet de la chaleur seule est très faible.

d) PRÉPARATION DE L'ÉTHÉR ÉTHYLIQUE DU P. PSEUDOBUTYLPHÉNOL

Ce produit a été préparé pour en mesurer l'absorption. J'ai, par ailleurs, essayé sans succès de préparer son dérivé azoïque.

L'éther éthylique du p. terbutylphénol s'obtient sans difficulté, d'après Senkowski (39), de la façon suivante : 10 gr. de p. terbutylphénol sont dissous dans 20 cm³ de potasse à 15 % (ce qui constitue un très grand excès), dilué avec 20 cm³ d'eau ; le mélange est chauffé avec 10 gr. d'iodure d'éthyle au bain-marie pendant 10 heures. L'iodure de potassium est filtré, le résidu est lavé avec de l'eau et séché, puis distillé. Le P.E. est 210°. Le rendement est de 75 %.

(38) *J. Am. Ch. Soc.*, 56, p. 1583.

(39) *B.* 23, 2118.

B. — Préparation des aminophénols

Ces substances ont été préparées afin d'identifier certains des aminophénols obtenus par action des magnésiens sur les oxyazoïques.

a) PRÉPARATION DE LA 1-MÉTHYL-3-AMINO-4-OXYBENZÈNE

Pour réduire le benzène azo-p. crésol, j'ai envisagé plusieurs méthodes ; les meilleurs résultats furent obtenus en le réduisant par la phénylhydrazine, selon Oddo et Puxeddu (40). Notons qu'au cours de la réduction par la poudre de Zn et l'acide chlorhydrique, la solution présente la même coloration verte que dans l'action des organo-magnésiens sur ce même benzène azo-p. crésol.

10 gr. de benzène-azo-p. crésol sont mélangés avec 10 gr. de phénylhydrazine et chauffés dans un ballon de 1 litre ; un thermomètre plonge dans le liquide ; lorsqu'il indique 110°, on arrête le chauffage. La température continue alors de monter jusqu'à 225° pendant que le mélange entre en très vive ébullition. Il y a un très fort dégagement de vapeurs jaunes et une partie du benzène-azo-p. crésol se sublime, ce qui abaisse considérablement le rendement. Au bout d'une demi-minute, la réaction est terminée. Après refroidissement, on extrait à l'éther de pétrole bouillant (P.E. 70°-100°) la masse d'aminocrésol solidifiée. Le rendement est 33 %. Le produit recristallisé dans l'acétate d'éthyle fond à 132° (au lieu de 135°, point indiqué par Puxeddu).

b) PRÉPARATION DE 1-PSEUDOBUTYL-3-AMINO-4-OXYBENZÈNE

J'ai employé la méthode qui vient d'être décrite. Un mélange de 5 gr. de benzène-azo-p. *ter*butylphénol est chauffé avec 5 gr. de phénylhydrazine. La réaction s'amorce lorsque le thermomètre plongé dans le liquide marque 100° ; on arrête alors le chauffage. Il se produit une forte ébullition, qui est cependant beaucoup moins violente que dans le cas du benzène-azo-p. crésol. Il y a départ de gaz jaunes et la

(40) B. 38, 2754.

température monte à 150°. La réaction est terminée au bout d'une minute. Après refroidissement, on a un mélange d'un produit solide et d'aniline liquide. L'aniline et les impuretés sont éliminées par un lavage à l'éther de pétrole (70°-100°) ; le 1-pseudobutyl-3-amino-4-oxybenzène se présente sous forme d'une masse blanche. Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, on obtient des paillettes brillantes qui fondent avec décomposition à 159°.

Analyse I. — Subst. 3,243 mgr.; 8,62 mgr. CO²; 2,645 mgr. H²O.

Analyse II. — Subst. 4,551 mgr., 0,321 cm³ N² à 21°5 et 763 mm.

Trouvé : 72,49 % C 9,13 % H et 8,21 % N. Calculé pour C¹⁰H¹⁵NO : 72,72 % C 9,10 % H et 8,48 % N.

c) PRÉPARATION

DU N-MONOACÉTYL-1-PSEUDOBUTYL-3-AMINO-4-OXYBENZÈNE

Le dérivé monoacétylé de l'amino p. terbutylphénol se forme en faible quantité au cours de la préparation du dérivé triacétylé. Mais on le prépare aisément à partir du dérivé triacétylé. Il est avantageux d'opérer dans les conditions qu'Auwers (41) a recommandées pour la préparation du N-monoacétyl-aminocrésol; pour cela, on dissout le triacétylamino-terbutylphénol dans l'alcool et on y ajoute un peu de soude concentrée et on fait digérer le mélange pendant une demi-heure au bain-marie.

La solution diluée est acidifiée. Le N-mono-acétyl-amino p. pseudobutylphénol se précipite recristallisé dans l'alcool; il fond à 169°.

Analyse I. — Subst. 3,450 mgr.; 2,64 mgr. H²O; 8,78 mgr. CO².

Analyse II. — Subst. 4,111 mgr., 0,248 cm³ N² à 26° et 762 mm.

Trouvé : 69,40 % C 8,56 % H et 6,90 % N. Calculé pour C¹²H¹⁷O²N : 69,56 % C 8,21 % H et 6,76 % N.

d) PRÉPARATION

DU TRIACÉTYL-1-PSEUDOBUTYL-3-AMINO-OXYBENZÈNE

On traite 2 gr. d'aminopseudobutylphénol avec un excès d'anhydride acétique. On chauffe à une ébullition douce pen-

(41) B. 17, 352.

dant 4 heures, puis on neutralise en partie par une solution de soude à 10 %. On chauffe le mélange au bain-marie et le dérivé triacétylé cristallise alors. Il se précipite de la solution refroidie sous forme de flocons blancs. Le produit essoré et recristallisé dans l'acétate d'éthyle fond à 145°.

Analyse I. — Subst. 3,840 mgr.; 2,645 mgr. H²O; 9,165 mgr. CO².

Analyse II. — Subst. 5,562 mgr., 0,231 cm³ N² à 762 mm. et 24°.

Trouvé : 65,60 % C 7,777 % H et 4,74 % N. Calculé pour C¹⁸H²¹NO⁴ : 65,97 % C 7,21 % H et 4,81 % N.

La solution filtrée donne, par neutralisation, un précipité qui est formé par le dérivé monoacétylé.

C. — Préparation des oxyazoïques

La préparation des oxyazoïques ne présente aucune difficulté. Ils se forment instantanément quand on mélange les bases diazotées avec la solution fortement alcaline des phénols. Toutefois, la purification de quelques-uns de ces colorants présente des difficultés, ce qui a comme conséquence un abaissement plus ou moins sensible des rendements.

La DIAZOTATION DES BASES se fait selon la méthode classique indiquée par Noelting et Kohn (42), 1 mol. de base est dissoute dans 2 mol. 1/2 de l'acide chlorhydrique à 30 % et 2 litres d'eau. On refroidit la solution à + 5° pour l'aniline et à + 15° dans le cas des naphtylaminés, puis on ajoute 1 mol. de nitrite de sodium en solution aqueuse à 20 %.

La diazotation de l'acide sulfanilique se fait pareillement, mais avec la seule différence que l'acide est ajouté à un mélange d'acide sulfanilique et de nitrite de sodium. La température de diazotation est de 15°. Nous avons préparé les oxyazoïques suivants :

BENZÈNE-AZO-P. CRÉSOL :



Recristallisé dans le benzène, il fond à 107-108°.

BENZÈNE AZO-P. PSEUDOBUTYLPHÉNOL :



(42) B. 17, 352.

On utilise la potasse au lieu de la soude. Le produit précipite sous forme de gouttelettes rouges qui se prennent en masse après quelques heures. Après 24 heures, on acidifie et on essore ; pour l'obtenir pur, on est obligé de faire plusieurs recristallisations dans l'alcool, puis dans l'éther, en opérant dans la chambre noire, car le produit est très sensible à la lumière. Il se présente sous forme de belles aiguilles jaune clair fondant à 72°. Sous l'influence de la lumière, il se résinifie et donne une huile rouge qui devient verte à la surface ; elle se forme également lors de la préparation du benzène-azo-p. pseudobutylphénol. Tous mes efforts pour établir la composition de cette huile rouge sont restés vains.

Le benzène-azo-p. pseudobutylphénol n'est soluble qu'à l'état de traces dans la soude à 10 %. Il est plus soluble dans la potasse à 15 %.

Analyse I. — Subst. 0,2018 gr.; 19,6 cm³ N₂ à 20° p. = 751,3 mm.

Analyse II. — Subst. 0,2712 gr., 0,7509 gr. CO₂ et 0,1735 gr H₂O.

Trouvé : 75,51 % C 7,10 % H et 10,89 % N. Calculé pour C¹⁶H¹⁶ON₂ : 75,59 % C 7,08 % H et 11,02 % N.

β-NAPHTALÈNE-AZO-P-CRÉSOL :



Recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, fond à 166-167°.

β-NAPHTALÈNE-AZO-P. PSEUDOBUTYLPHÉNOL :

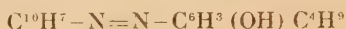


Le produit brun verdâtre formé après la copulation se résinifie extrêmement vite au contact de l'air. On décante donc quelques instants après la formation du colorant et on filtre rapidement. Puis on dissout le produit dans l'alcool et on le chauffe avec du noir animal. La solution filtrée est diluée avec une solution saturée de chlorure de sodium, ce qui provoque la précipitation du colorant ; on le filtre et on sèche. Recristallisé plusieurs fois dans l'acétate d'éthyle par évaporation lente, le β-naphtalène-azo-p. pseudobutylphénol forme des cristaux rouge brunâtre solubles dans les solvants usuels. Il est insoluble dans les alcalis. P.F. 103-104° ; le rendement est à 5 %.

Analyse I. — Subst. 0,2944 gr.; 0,8486 gr. CO₂; 0,1841 gr. H₂O.

Analyse II. — Subst. 0,1482 gr., 12,4 cm³ N² à 22° et 751,5 mm. à 20°. Trouvé : 78,61 % C 6,94 % H et 9,28 % N. Calculé pour C²⁰H²⁰N²O : 78,94 % C 6,57 % H et 9,21 % N.

β-NAPHTALÈNE-AZO-P.N. BUTYLPHÉNOL :

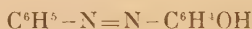


Le produit brut contient, à côté du β-naphtalène-azo-p.n. butylphénol, une résine noire de laquelle on ne peut le séparer qu'après plusieurs recrystallisations dans l'alcool absolu et dans le benzène. Le rendement en produit brut est quantitatif. Mais après les recrystallisations, le rendement en produit pur est inférieur à 20 %. Pur, il fond à 95°.

Analyse I. — Subst. 3,272 mgr.; 9,465 mgr. CO²; 1,955 mgr. H²O.

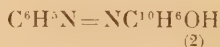
Analyse II. — Subst. 4,311 mgr., 0,357 cm³ N² à 20° p = 754 mm. Trouvé : 78,90 % C 6,69 % H et 9,57 % N. Calculé pour C²⁰H²⁰N²O : 78,94 % C 6,57 % H et 9,21 % N.

PARAOXYAZOBENZÈNE :



Après plusieurs recrystallisations dans le benzène, il fond à 152°.

BENZÈNE-AZO-β NAPHTOL :



Recrystallisé dans le benzène, il donne de beaux cristaux rouges de P.F. 130°.

SEL SODIQUE DE L'ACIDE BENZÈNE-PARASULFONIQUE AZO-P. CRÉSOL :



Le produit recrystallisé dans l'eau chaude, puis séché, donne de magnifiques paillettes jaune d'or.

SEL POTASSIQUE DE L'ACIDE BENZÈNE-P. SULFONIQUE-AZO-P. TERBUTYLPHÉNOL :



On utilise la potasse pour dissoudre le p. pseudobutylphénol, car il est très peu soluble dans la soude. La préparation s'effectue comme pour les autres oxyazoïques. Le produit essoré et séché est une poudre rouge clair.

Analyse I. — Subst. 0,1087 gr., 7,5 cm³ N² à 20° et 758,6 mm.

Analyse II. — Subst. 0,2228 gr., 0,050 gr. K²SO⁴.

Trouvé : 7,81 % N et 10,05 % K. Calculé pour C¹⁶H¹⁷N²SO⁴K : 7,52 % N et 10,48 % K.

D. — Préparation des dérivés acétylés des oxyazoïques

Les dérivés acétylés des oxyazoïques sont préparés en dissolvant ces substances dans un excès d'anhydride acétique et maintenant à l'ébullition douce pendant 6 heures. Puis on chasse le solvant dans le vide et la masse refroidie, solidifiée, est reprise par l'alcool à chaud. La solution alcoolique refroidie donne des corps bien cristallisés.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DU P. OXYAZOBENZÈNE :



Produit jaune, P.F. 89°.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DU BENZÈNE-AZO-P. CRÉSOL :



Aiguilles jaune orangé, P.F. 86°.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DU BENZÈNE-AZO-P. PSEUDOBUTYLPHÉNOL :



Aiguilles orangé rouge, P.F. 94-95°. Cristallise très bien dans l'alcool.

Analyse I. — Subst. 0,1726 gr.; 0,4599 gr. CO²; 0,1083 gr. H²O.

Analyse II. — Subst. 0,2219 gr., 18,5 cm³ N² à 19° et 751,3 mm.

Trouvé : 72,65 % C 6,97 % H et 9,39 % N. Calculé pour C¹⁸H²⁰N²O² : 72,97 % C 6,75 % H et 9,45 % N.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DU β-NAPHTALÈNE-AZO-P. PSEUDOBUTYLPHÉNOL :



Paillettes jaune verdâtre, P.F. 106-107°.

Analyse I. — Subst. 3,604 mgr.; 2,125 mgr. H²O; 10,065 mgr. CO².

Analyse II. — Subst. 3,638 mgr., 0,275 cm³ N² à 24° et 758 mm.

Trouvé : 76,16 % C 6,60 % H et 8,70 % N. Calculé pour C²²H²²N²O² : 76,30 % C 6,35 % H et 8,09 % N.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DU β-NAPHTALÈNE-AZO-P. CRÉSOL :



Feuilles jaunes, P.F. 95°.

E. — Essais de préparation des dérivés éthoxylés des oxyazoïques

Toutes les tentatives faites en vue de préparer les dérivés éthoxylés des oxyazoïques que j'ai décrits ont échoué, sauf dans le cas du p. benzène-azo-crésol.

Les méthodes suivantes ont été expérimentées :

Action du bromure, de l'iodure, du sulfate d'éthyle ou de méthyle sur le phénol iodé au moyen de l'alcoolate de sodium dans divers solvants et dans diverses conditions de température.

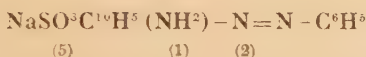
J'ai aussi tenté de copuler le sel de β-naphtalène-diazonium obtenu par la diazotation de la β-naphtylamine avec le nitrite d'amyle en solution dans l'acide acétique glacial avec les dérivés métoxylés du p. crésol et du pseudobutylphénol.

Seul le dérivé éthoxylé du benzène-azo-p. crésol se fait assez facilement, selon Noeltig-Werner (43), en traitant

(43) B. 23, 3262.

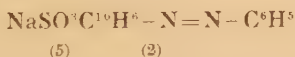
l'azoïque sodé par de l'iodure d'éthyle et en chauffant le tout pendant 6 à 8 heures. Le benzène-azo-éthoxy-p. crésol forme de beaux cristaux rouges à éclat bleuté, P.F. 48°.

F. — Préparation du 1-amino-2-benzène-azo-5-sulfonaphtalène



La préparation de ce produit se fait aisément d'après la méthode indiquée par Gattermann et Schulze (44) : 25 gr. d'acide naphtylaminésulfonique — (1,5) sont d'abord chauffés avec une solution aqueuse saturée d'acétate de sodium ; on refroidit rapidement, puis on mélange avec une solution de chlorure de benzène diazonium qu'on a préparée de la manière ordinaire et à laquelle on ajoute une solution saturée d'acétate de sodium jusqu'à ce que le sel de diazonium ne bleuisse plus le papier au rouge Congo. On mélange la solution de diazonium ainsi préparée avec celle d'acide aminonaphtalène sulfonique — (1,5). Le sel sodique du colorant précipite alors sous forme d'un produit rouge. En recristallisant dans l'eau chaude, on obtient des cristaux rouges du sel sodique de l'acide benzène-azo-naphtalènesulfonique-5.

G. — Préparation du 2-benzène-azo-5-sulfonaphtalène



Pour préparer ce produit, j'ai utilisé la technique que Nietzki et Zentner (45) utilisent pour la préparation du benzène-azo-naphtol.

On dissout 10 gr. de sel sodique de l'acide (2-benzène-azo-1-amino)-naphtalènesulfonique-5 dans 500 cm³ d'alcool. On

(44) B. 30, 52.

(45) B. 26, 143.

ajoute à cette solution 10 gr. d'acide sulfurique conc. et la quantité de nitrite de sodium nécessaire pour la diazotation de l'amine. La solution est chauffée à reflux. On ajoute alors une nouvelle quantité de nitrite de sodium en solution concentrée, jusqu'à ce qu'il provoque une coloration brune persistante. On chauffe encore pendant quelques heures, puis, après refroidissement, on filtre le sulfate de sodium précipité.

La solution est ensuite concentrée jusqu'à l'élimination presque entière de l'alcool. Le résidu refroidi est essoré. L'acide-(2-benzène-azo)-naphthalène-sulfonique-5 est dissous dans un peu d'eau et neutralisé à l'aide de la thymolphtaléine comme indicateur.

Les indicateurs usuels, ayant la même couleur rouge que le produit, ne permettent pas de déceler le virage. La coloration bleue de la thymolphtaléine en milieu basique n'est pas masquée par la coloration rouge du produit.

La solution neutralisée est évaporée à sec, puis reprise par l'acétone, qui dissout seulement le sel sodique de l'acide sulfonique.

La solution acétonique évaporée, on obtient un produit rouge, qui est le sel sodique de l'acide-(2-benzène-azo)-naphthalène-sulfonique-5.

Analyse I. — Subst. 3,691 mgr.; 0,258 cm³ N² à 764 mm. et à 25°; N=8,05 %.

Analyse II. — Subst. 0,1551 gr., 0,321 gr. Na²SO⁴ et 6,64 % Na.

Calculé pour C¹⁶H¹¹N²O³SNa : 8,38 % N et 6,88 % Na.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE SPECTRALE DANS LE VISIBLE ET DANS L'ULTRAVIOLET MOYEN DES O.OXYAZOIQUES ET LEURS COMPOSES ACETYLES

Description de l'appareil

L'appareil utilisé pour les mesures d'absorption est un spectrographe de Zeiss, muni d'un prisme de Hüfner.

Les rayons ultra-violets, fournis par une lampe à hydrogène, système Chalonge, ceux du visible, fournis par une lampe ponctuelle, traversent deux cuves superposées de même épaisseur et contenant, l'une le solvant, l'autre la solution. L'intensité de la lumière qui pénètre dans le solvant peut être réduite dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant.

Les rayons sortant des cuves d'absorption traversent le prisme de Hüfner, qui permet de photographier simultanément les deux spectres.

On évalue le coefficient d'absorption moléculaire en se basant sur la relation $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cd}$ dans laquelle :

I_0 = l'intensité lumineuse incidente ;

I = l'intensité de la lumière qui a traversé la solution ;

c = la concentration moléculaire ;

d = l'épaisseur du liquide traversé ;

ϵ = le coefficient d'absorption moléculaire.

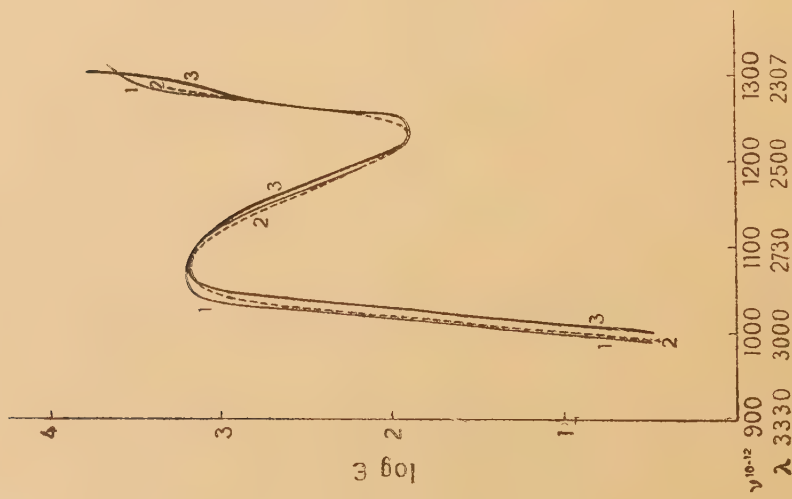


FIG. 1.

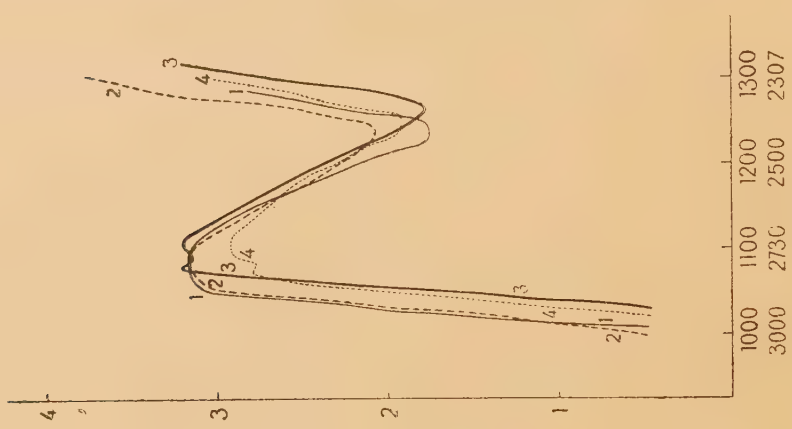


FIG. 2.

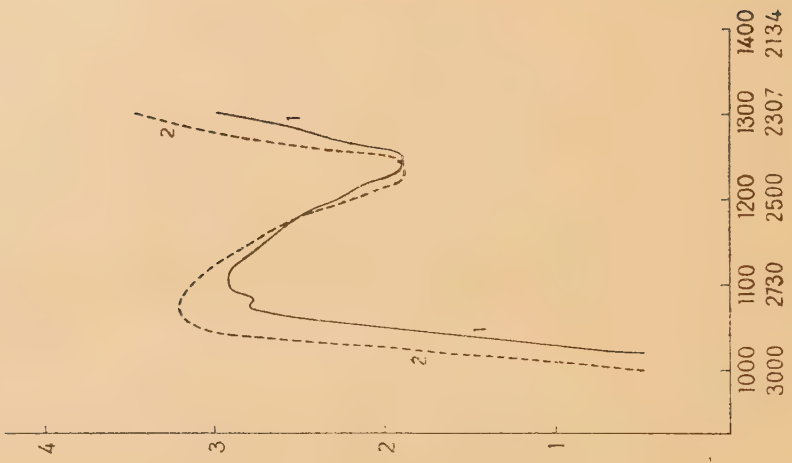


FIG. 3.

On tire de la formule précédente :

$$\varepsilon = \frac{1}{cd} \text{Log} \frac{I_0}{I}.$$

Lorsque, pour une raie déterminée, il y a égalité de noircissement entre la photographie du solvant et celle de la solution

$$\frac{I_0}{I} = \frac{2\pi}{a},$$

a étant l'angle d'ouverture du secteur tournant, d'où

$$\varepsilon = \frac{1}{cd} \text{Log} \frac{2\pi}{a}.$$

Il suffit, par conséquent, de connaître la concentration moléculaire, l'épaisseur de la cuve et l'angle d'ouverture du secteur tournant pour obtenir le coefficient d'absorption moléculaire.

La lecture des plaques a été faite à l'aide d'un microscope comparatif ne permettant pas une approximation supérieure à une dizaine d'Å.

Les résultats des mesures sont représentés par des courbes tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption défini comme il vient d'être dit, et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences. Dans toutes les mesures faites, les corps étudiés se trouvaient en solution dans l'alcool à la concentration N/2.000, N/20.000.

Absorption des phénols para substitués

Afin de pouvoir discuter, d'après leurs spectres, la structure des colorants azoïques possédant un groupe pseudobutyle dans leur molécule, il était nécessaire de connaître l'influence qu'exerce ce radical sur l'absorption des dérivés du benzène, et en particulier sur l'absorption des phénols.

Rappelons que la variation d'absorption entre le toluène, l'éthylbenzène et le n. butylbenzène est faible, alors que le

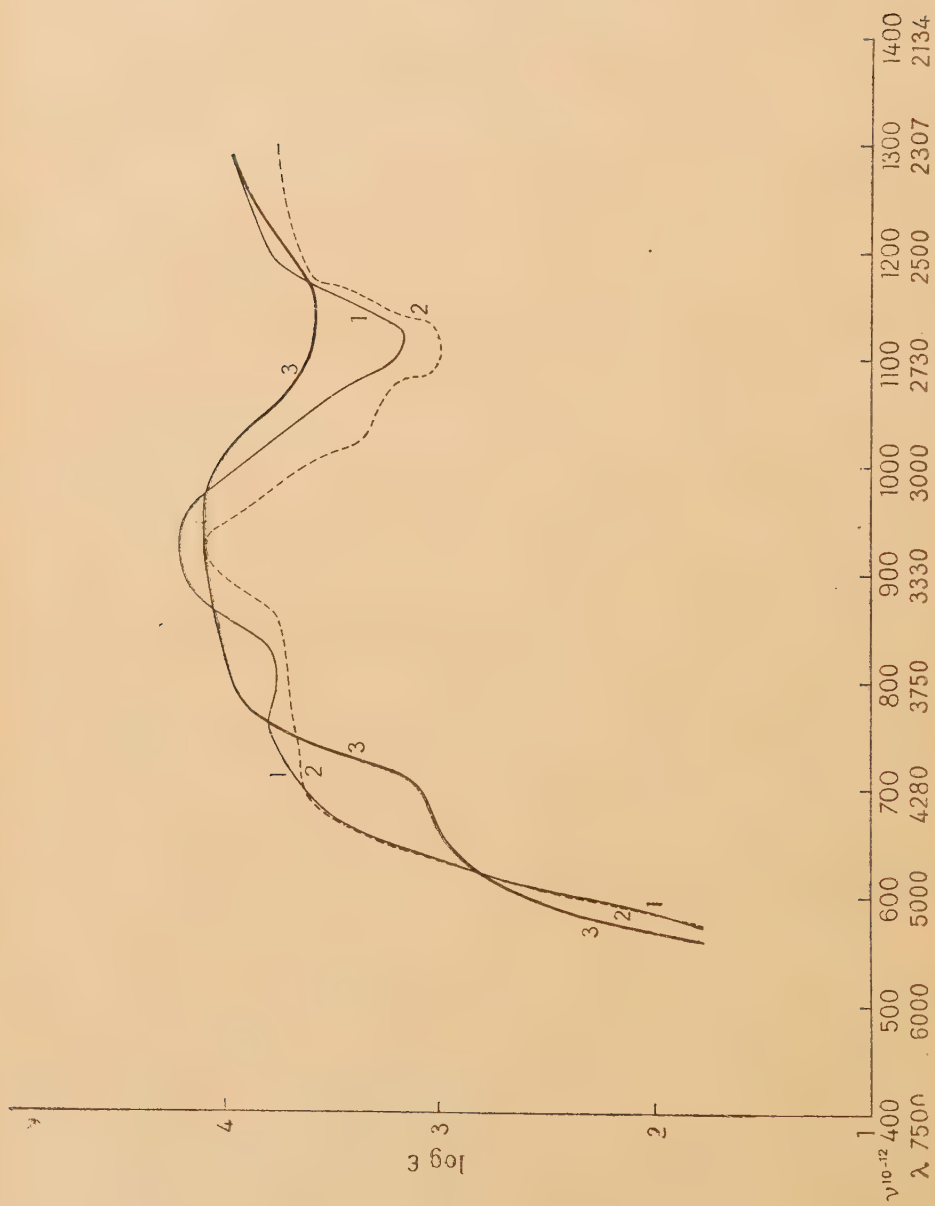


Fig. 4.

passage du n. butylbenzène au pseudobutylbenzène est accompagné d'une modification notable de l'absorption.

D'après cela, il était à penser que les dérivés du butylbenzène ont sensiblement la même absorption que ceux du toluène et que l'on devait pouvoir, sans inconvénient, prendre indifféremment comme terme de comparaison, du point de vue de l'absorption, les spectres soit de l'un, soit de l'autre de ces composés.

Afin de vérifier qu'il en est bien ainsi, j'ai mesuré l'absorption du n. butylphénol et je l'ai comparée à celle du p. crésol⁽⁴⁶⁾ (*fig. I, courbes 1 et 2*), et j'ai en effet constaté qu'il n'existe qu'une très légère différence d'absorption entre ces deux substances.

J'ai effectué l'analyse spectrale du p. pseudobutylphénol (*fig. I, courbe 3*) de son dérivé éthoxylé (*fig. II, courbe 2*) et de l'oxyde de phényle et de pseudobutyle (*fig. II, courbe 4*).

Si l'on compare les courbes des trois phénols tracées sur la figure I, on constate que la différence d'absorption entre ces substances n'est pas très importante. Il apparaît que l'absorption se déplace vers l'ultra-violet dans le sens : p. crésol, p.n butylphénol, p. pseudobutylphénol.

Sur la figure II se trouvent réunies les courbes de l'éther méthylque du p. crésol⁽⁴⁷⁾ (1), du dérivé éthoxylé du p. pseudobutylphénol (2), de l'anisol⁽⁴⁸⁾ (3) et de l'oxyde de phényle et de pseudobutyle (4).

En comparant les courbes 1 et 2, on constate que les éthers oxydes du p. crésol et du p. pseudobutylphénol ne diffèrent pas sensiblement.

L'influence qu'exerce le groupe pseudobutyle est plus grande si on compare l'absorption des éthers-oxydes. Les groupes alcoyles étant transparents dans tout l'ultraviolet moyen, la différence entre les courbes 3 et 4 ne peut s'expliquer que par un changement dans l'état intérieur de la molécule qui pourrait provenir d'une déformation des angles valentiels.

Sur la figure III, j'ai reproduit les courbes d'absorption de l'oxyde de phényle et de pseudobutyle (1) et du p. pseudobutylphénol.

Observons que l'oxyde de phényle et de pseudobutyle, lorsqu'on le chauffe, se transforme en p. pseudobutylphénol et que

(46) (47) (48) Figures empruntées des travaux de Mme RAMAT et collab.

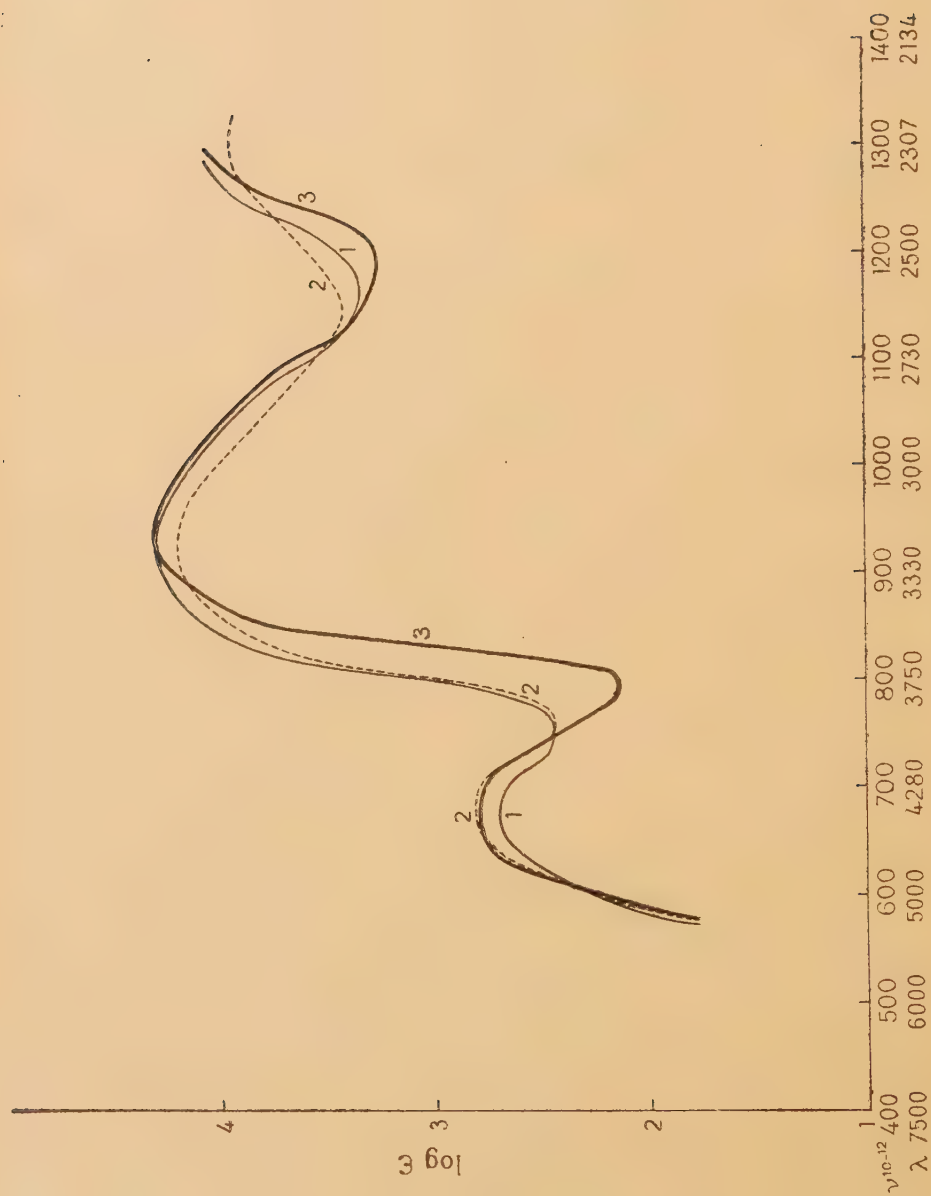


Fig. 5.

cette transformation est accompagnée d'un déplacement de l'absorption vers le visible. Ceci confirme, une fois de plus, l'énoncé de Mme Ramart (49) concernant les relations entre la stabilité des isomères transformables l'un dans l'autre par la chaleur et leur spectre d'absorption.

Absorption des oxyazoïques de la série benzénique

J'ai mesuré l'absorption du benzène azo-p.crésol (*fig. IV, courbe 2*), du benzène-azo-p. pseudobutylphénol (*courbe 1*) et le dérivé éthoxylé du benzène-azo-p. crésol (*courbe 3*).

Si l'oxyazoïque possédait la structure phénolique, il devrait avoir sensiblement le même spectre d'absorption que celui de son éther oxyde, comme cela se produit dans la série benzénique pour les paraoxyazoïques (50).

Or, comme on peut le voir sur la figure IV, la courbe d'absorption du benzène-azo-p.crésol (*courbe 2*) est différente de celle de son éther (*courbe 3*). Cette différence d'absorption doit être attribuée au fait que, en solution, l'oxyazoïque libre se trouve en équilibre sous les deux formes phénolique (I) et quinonique (II) :



Il est intéressant de remarquer que, dans la série naphthalénique, la proportion de la forme quinonique dans les solutions alcooliques est notablement plus élevée pour les orthoxyazoïques que pour les paraoxyazoïques.

Il semble en être de même dans la série benzénique, puisque pour les composés paraoxybenzéniques, on ne peut déceler par l'analyse spectrale la forme quinonique (51).

Si maintenant on examine la courbe du benzène-azo-

(49) GRIGNARD : *Traité de chimie org.*, Tome II, p. 105.

(50) MME RAMART : *Expériences inédites*.

(51) MME RAMART : *Expériences inédites*.



Fig. 6.

p. pseudobutylphénol (*courbe 1*), on constate qu'elle possède sensiblement la même forme que celle du benzène-azo-p.crésol, mais que les coefficients d'absorption sont plus élevés.

On peut admettre que la proportion de la forme quinonique, présente dans la solution, est plus grande pour le benzène-azo-p.pseudobutylphénol que dans le cas du benzène-azo-p.crésol.

Spectres d'absorption des dérivés acétylés

La connaissance de l'absorption d'un oxyazoïque et de son éther oxyde permet de déterminer la structure de l'oxyazoïque ; on peut également, par l'analyse spectrale de son dérivé acétylé, mettre en évidence si le groupe acétyle se trouve fixé à l'oxygène ou à l'N, c'est-à-dire si l'oxyazoïque se comporte, vis-à-vis de l'anhydride acétique, comme possédant l'une ou l'autre des fonctions phénol ou hydrazone.

On sait, en effet, que la transformation d'un phénol en son éther sel supprime, en grande partie, le couplage entre le noyau aromatique et le groupe OH: l'acétate de phényle possède sensiblement le même spectre que le toluène (forme et position des bandes) (52).

Il s'ensuit que, si le groupe acétyle est fixé à l'oxygène dans un oxyazoïque, le spectre d'absorption du dérivé acétylé doit ressembler à celui de l'azocarbure dérivant de l'oxyazoïque par remplacement du groupe OH par CH³.

J'ai mesuré l'absorption des dérivés acétylés du benzène-azo-p.crésol (*fig. V, courbe 1*) et du benzène-azo-pseudobutylphénol (*courbe 2*) en solution dans l'alcool à la concentration de N/2000.

L'examen des courbes d'absorption qui sont tracées sur la figure V montre que la forme et la position des bandes des dérivés acétylés sont tout à fait voisins de celles de l'azo-benzène (*courbe 3*) (53). Le faible décalage des courbes des dérivés oxyazoïques, par rapport à l'azobenzène s'explique par le fait que, en réalité, on aurait dû faire la comparaison avec le benzène-azo-xylène.

(52) Mme RAMART : *Expériences inédites*.

(53) Emprunté des travaux de Mme RAMART et collab.



Fig. 7.

Spectres d'absorption des dérivés o. oxyazoïques sulfonés

On sait que l'introduction d'un groupe sulfonique dans un noyau aromatique ne modifie pas sensiblement l'absorption de la molécule si, par suite de la présence de ce groupe, il ne se produit pas une modification entre formes isomères (54).

J'ai préparé les dérivés sulfonés du benzène-azo-p.crésol et du benzène-azo-pseudobutylphénol afin de voir si la présence du groupe SO^3H exerce une influence sur l'équilibre entre les formes oxyazoïques et quinonehydrazones présentes dans les solutions.

La figure VI contient les courbes d'absorption du sel sodique de l'ac.benzène-parasulfonique-azo-p.crésol (*courbe 1*) du sel potassique de l'ac.benzène-parasulfonique-azo-p.pseudobutylphénol (*courbe 3*), benzène-azo-p.crésol (*courbe 2*) et celle du dérivé éthoxylé du benzène-azo-p.crésol (*courbe 4*).

Si l'on compare les courbes de ces composés, on constate :

1° que les sels des acides sulfoniques du benzène-azo-p.crésol et du benzène-azo-p.pseudobutylphénol ont des spectres tout à fait semblables;

2° que la forme et la position de ces courbes sont les mêmes que celles du benzène-azo-p.cresol, mais que l'intensité de leur absorption est notablement plus élevée.

Il semble donc que la présence du groupe SO^3H ait pour effet de déplacer l'équilibre en faveur de la forme quinonique.

Spectres d'absorption des oxyazoïques contenant un noyau naphtalénique

J'ai également préparé quelques oxyazoïques contenant un noyau naphtalénique. La figure VII contient les spectres d'absorption du β naphthalène-azo-p.cresol (1), du β naphthalène-azo-p. n. butylphénol (2) et du β -naphthalène-azo-p.pseudobutylphénol (3).

Ces différentes courbes sont assez semblables entre elles. Comme il ne m'a pas été possible d'obtenir les éthers oxydes

(54) M^{me} RAMART .C. r, 1939, p. 1054, 1312.

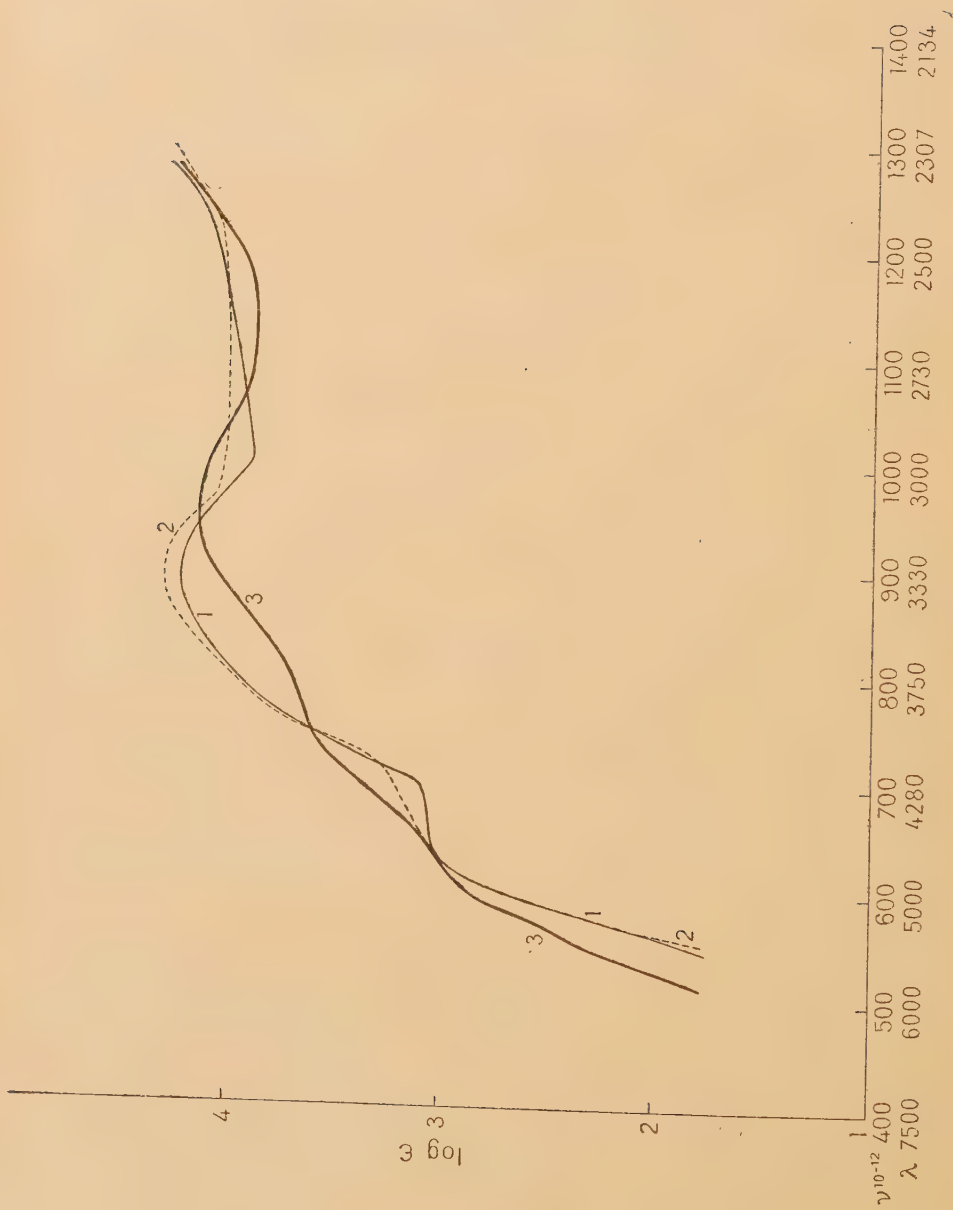


Fig. 8.

correspondants, je ne puis tirer de conclusions très nettes concernant la structure de ces substances. Toutefois, l'intensité d'absorption du β naphtalène-azo-p.pseudobutylphénol étant plus élevée que celle de son isomère, on peut penser que ses solutions contiennent davantage de la forme quinonique.

Spectres d'absorption des dérivés acétylés des oxyazoïques contenant un noyau naphtalénique

Sur la figure VIII sont reproduites les courbes d'absorption du dérivé acétylé du β naphtalène-azo-p.cresol (1) et du dérivé acétylé du β naphtalène-azo-p.pseudobutylphénol (2).

Si ces colorants azoïques sont acétylés sur l'oxygène, leurs courbes d'absorption doit être comparable à celle du β naphtalène-azo-benzène. J'ai voulu préparer ce produit qui a été signalé une seule fois dans la littérature. Dans une publication de Pascal et Normand (55) on trouve le point de fusion du β naphtalène-azo-benzène, mais les auteurs ne disent pas comment on obtient ce produit dont la préparation paraît difficile ; pour cette raison, j'ai opéré d'une façon un peu détournée en préparant son dérivé sulfoné, qui doit avoir sensiblement le même spectre. (*Voir p. 30.*)

J'ai donc préparé le sel sodique de l'ac. (1-amino-2-benzène-azo-5-naphtalène-sulfonique). Puis, par élimination du groupe amine, j'ai obtenu l'ac. 2-benzène-azo-naphtalène-sulfonique-5 qui, du point de vue spectral, doit être comparable au β naphtalène-azo-benzène. La courbe 3 est la courbe d'absorption du sel sodique de l'ac. (2-benzénazo)naphtalène-sulfonique-5.

En comparant les courbes 1 et 2 ou 3, nous pouvons constater que la forme et la position des bandes sont assez semblables, ce qui conduit à penser que les dérivés acétylés du β naphtalène-azo-benzène et du β naphtalène-azo-p.pseudobutylphénol sont des éthers-sels.

La différence qui existe entre les trois courbes peut provenir du fait qu'en réalité nous aurions dû utiliser le β naphtalène-azo-p.xylène comme terme de comparaison.

(55) *Bul* (4) 13, 884.

TROISIEME PARTIE

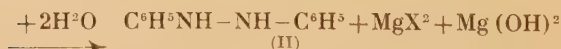
ACTION DES ORGANOMAGNESIENS MIXTES SUR LES OXYAZOÏQUES

Partie théorique

Les travaux faits en vue d'étudier les propriétés des magnésiens vis-à-vis des corps possédant un groupe azoïque sont peu nombreux et en ce qui regarde l'action des magnésiens sur les oxyazoïques, on ne signale que les recherches de Taurins.

Franzen et Deibel (56), les premiers, traitent l'azobenzène par le bromure d'éthylmagnésium. Ils observèrent la formation d'un gaz et obtinrent de l'hydrazobenzène avec un bon rendement.

Ils supposent que la réaction se fait suivant le schéma :



Ce travail fut repris vingt ans plus tard. Afin de vérifier l'hypothèse émise par Franzen et Deibel, Gilman et Pickens (57) font agir les magnésiens sur l'azobenzène, puis

(56) B. 38 2716.

(57) *Am. Soc.*, 47, 2406; *C.* 26, I, 353.

traitent le mélange réactionnel par des chlorures d'acides. Ils obtiennent avec CH_3COCl et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ les dérivés mono et diacétylés et les dérivés mono et dibenzoylés. Les vues de Franzen et Deibel se trouvant ainsi confirmées, plusieurs savants ont voulu doser le groupe azoïque selon la méthode de Zerevitinoff. Flaschenträger (58), Fischer et Rothmund (59), Gilman et Fortgchill (60), effectuant cette mesure, ont alors constaté des anomalies. Ce fait fut expliqué par Rheinholdt et Kirberg (61) qui, en examinant le gaz dégagé lors de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'azobenzène, constatèrent que ce gaz n'est pas du butane, comme l'indiquaient Franzel et Deibel, mais un mélange à volumes égaux d'éthane et d'éthylène. Rheinholdt et Kirberg admettent une dismutation entre les radicaux éthyle.



Nous verrons par la suite que l'action de l'organo magnésien sur le groupe azoïque n'est jamais quantitative et que, même en se basant sur les travaux de Rheinholdt et Kirberg, le dosage du groupe azoïque ne peut être effectué au moyen des organomagnésiens.

Le seul travail qui ait été fait sur les oxyazoïques a porté sur le p. oxyazobenzène.

Taurins (62) a d'abord traité le p. oxyazobenzène par une quantité équimoléculaire d'organomagnésien ; il se forme alors une combinaison qui précipite et qui, après hydrolyse, régénère le p. oxyazobenzène.

En présence d'un excès d'organomagnésien, il y a un dégagement gazeux et, après la décomposition par l'eau, il obtient de l'aniline et du p. aminophénol. Ce savant a analysé le gaz recueilli au cours de la réaction ; il a trouvé que sa composition est variable, mais que l'on trouve toujours des hydrocarbures non saturés à côté d'hydrocarbures saturés. L'aniline entraînée par la vapeur d'eau a été dosée au moyen d'une solution de nitrite de sodium. Le rendement en aniline varie de 13 à 57 % suivant l'organomagnésien employé. Dans

(58) *Ztschr. phys. Ch.*, 146, 219.

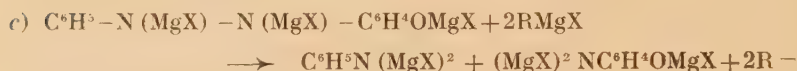
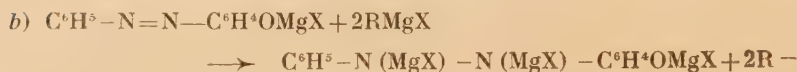
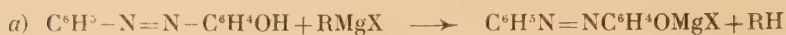
(59) B. 61, 1268, C. 28, II, 570.

(60) *Am. Soc.*, 50, 857; C. 28, I, 2432.

(61) *J. Pr. Ch.*, (2) III, 2; C. 28, I, 1172.

(62) C. 34, II, 311; *J. Pr. Ch.* (N. F.), 143, 1.

le résidu, il a montré la présence d'aminophénol. Pour expliquer la réaction, il admet le schéma suivant :



L'hydrolyse des deux derniers complexes conduit à l'aniline et au p. aminophénol. Dans aucun cas, Taurins n'a pu isoler le dérivé hydrazoïque qui correspondrait à l'équation b).

J'ai soumis à l'action des organo-magnésiens différents o. oxyazoïques : le benzène-azo-p. cresol, le benzène-azo-p. pseudobutylphénol et le benzène-azo-βnaphtol.

Ces corps ont été condensés avec le bromure d'éthylmagnésium et avec le bromure de phénylmagnésium. (Gilman (63) avait observé que ces deux réactifs agissent sur le groupe azoïque avec des vitesses très différentes.)

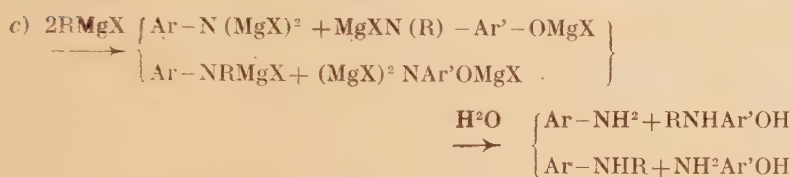
Avec le bromure d'éthylmagnésium, j'ai observé, comme Taurins, pour tous les composés o. oxyazoïques que j'ai étudiés, une réduction totale du groupe azoïque avec formation d'aniline et d'aminophénol. Mais, à côté de cette réaction principale, j'ai toujours pu mettre en évidence la formation d'éthylaniline et, dans un cas seulement, des traces d'éthylaminophénols.

La quantité d'éthylaniline est plus ou moins grande, suivant les conditions expérimentales; dans certains cas (benzène-azo-βnaphtol), cette base se forme en quantité presque égale à celle de l'aniline. De plus, en faisant agir le bromure d'éthylmagnésium sur le benzène-azo-p. cresol, j'ai isolé en petite quantité un produit de formule brute $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{ON}^2$, dont la structure n'a pu être élucidée, mais qui correspond à un dérivé monoéthylé du benzène-hydrazo-p. cresol.

Ces résultats permettent d'établir nettement qu'à côté de la réaction observée par Taurins, qui donne uniquement l'aniline et l'o. aminocresol, il y a aussi formation d'un produit

(63) G. HECK et B. ST JOHN : *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 49, 212; C. 30, I, 3023.

d'addition d'une molécule de magnésien sur la double liaison azote-azote. On obtient alors soit le dérivé éthylyé de l'hydrazoïque (signalée plus haut) lorsque la réaction s'arrête au stade *b*), soit, par réduction complète, l'éthylaniline et l'aminophénol *c*); on peut, dès lors, admettre que l'action des magnésiens se fait suivant les schémas :



La formation de l'éthylaniline peut être envisagée aussi selon un schéma différent de celui ci-dessus. On pourrait admettre que la réaction se passe jusqu'au stade *b*) selon le mécanisme indiqué par Taurins puis que la coupure se fait par addition d'une molécule de magnésien. Mais cette éventualité ne peut donner naissance aux produits dérivés de l'hydrazoïque qui se forment cependant comme nous l'avons signalé plus haut.

En ce qui concerne l'éthylaminophénol, qui devrait se former d'après le schéma *b*), il faut noter qu'il a été isolé seulement de façon exceptionnelle.

Reprenant la réaction de Taurins sur le paraoxyazobenzène, j'ai constaté qu'elle donne également naissance à l'éthylaniline, mais avec un très faible rendement.

On voit donc que, dans toutes ces condensations, il se forme un mélange d'aniline et d'éthylaniline, d'une part, et d'aminophénol, d'autre part. Or, d'une façon tout à fait générale, et ceci est particulièrement frappant pour les conditions où la résinification a été évitée, on constate que le rendement en aniline et éthylaniline reste très inférieur au rendement en aminophénol. Ceci s'explique sans doute par le fait qu'il y a toujours formation de produits basiques de point d'ébullition élevé : ces bases, dont je n'ai pu établir la constitution et qui se colorent fortement à l'air, doivent provenir de la transformation des anilines.

La réduction du groupement oxyazoïque par le bromure d'éthylmagnésium est toujours accompagnée d'un dégagement gazeux important ; dans quelques cas j'ai pu recueillir de l'éthylène sous forme de dibrométhane.

Enfin, la condensation du benzène-azo-p. cresol avec le bromure de phénylmagnésium a permis d'observer la réduction totale du groupe azoïque en aniline et aminocresol.

La condensation des oxyazoïques avec les magnésiens a été faite dans des solvants différents de façon à opérer à diverses températures, et avec des quantités variables de réactif de Grignard.

Quel que soit l'excès de magnésien employé, il n'a jamais été possible de faire entrer complètement en réaction le dérivé oxyazoïque. On obtient généralement les meilleurs résultats en effectuant la condensation à basse température et en abandonnant pendant vingt-quatre heures le mélange réactionnel. On diminue ainsi la formation des résines.

Il est à remarquer que la résinification est pour ainsi dire nulle avec le benzène azo-p. pseudo-butyl-phénol. En général, les dérivés aminés du p. pseudo-butyl-phénol se résinifiant beaucoup moins que les dérivés correspondants du p. cresol. L'amino-p. pseudo-butyl-phénol qui a été isolé dans la condensation magnésienne est beaucoup plus pur que celui que j'ai préparé en réduisant le benzène-azo-p. pseudo-butyl-phénol suivant la méthode classique.

J'ai également fait agir le bromure d'éthyl-magnésium sur le dérivé éthoxylé du benzène-azo-p. cresol. Ici la réaction se passe uniquement selon le mécanisme indiqué par Taurins, ce qui conduit à penser que la présence de la fonction phénol libre influe sur le comportement des magnésiens.

Partie expérimentale

Dans toutes les condensations qui ont été effectuées, à côté de la matière première n'ayant pas réagi, il se forme des produits basiques (amins) et des corps amphotères (amino-phénols). J'ai effectué la séparation de ces produits en opérant de la façon suivante :

Après avoir décomposé le magnésium avec de l'eau, la solution éthérée est décantée (solution éthérée I). La magnésie est dissoute ensuite dans l'acide chlorhydrique et la solution épuisée par l'éther (solution éthérée II). La solution chlorhy-

drique est finalement neutralisée et extraite à l'éther (solution étherée III).

La solution étherée I qui contient la majeure partie des produits est traitée successivement par la soude (ce qui élimine les produits solubles dans les alcalis), puis par l'acide chlorhydrique (qui dissout les bases).

La solution étherée ainsi épuisée ne contient que des produits neutres.

La solution alcaline neutralisée est extraite par l'éther qui s'empare ainsi des produits solubles dans la soude.

La solution chlorhydrique alcalinisée permet d'extraire par l'éther les produits basiques.

Nous avons ensuite amélioré notre technique en traitant la solution étherée I seulement par l'acide chlorhydrique qui dissout en même temps les produits basiques et les produits amphotères. Seuls les produits neutres restent dans l'éther. La solution chlorhydrique est d'abord alcalinisée pour mettre en liberté les produits basiques qu'on extrait à l'éther. Puis la solution aqueuse devenue alcaline est neutralisée : les produits solubles dans la soude passent alors dans l'éther.

Nous distinguons donc, par la suite, trois façons d'opérer :

Méthode A. — Les solutions étherées I, II et III sont réunies et soumises à un traitement (procédé initial).

Méthode B. — Les trois solutions étherées sont traitées séparément. On traite la solution étherée I suivant le procédé initial.

Méthode C. — Les solutions étherées sont traitées séparément. On traite la solution étherée selon le procédé amélioré.

ACTION DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM SUR LE BENZENE-AZO-P. CRESOL

A. — En solution étherée.

A CHAUD. — J'ai fait agir 5 mol. de magnésien par mol. d'oxyazoïque.

L'organo-magnésien est préparé comme d'ordinaire. Les proportions des produits utilisés ont été les suivantes : 21,2 gr.

de Mg, 96,3 gr. de bromure d'éthyle et 250 cm³ d'éther. La condensation est faite en introduisant à l'état solide, par petites portions, 30 gr. de benzène-azo-p. crésol finement pulvérisé. Ce dernier corps, faiblement soluble dans l'éther, réagit lentement. On observe qu'il se dégage un gaz, on le fait barboter dans un flacon laveur contenant du brome, ce qui permet de déceler la formation d'éthylène au cours de la condensation.

Quand tout le produit est introduit, on ajoute 50 cm³ d'éther pour laver les parois de l'appareil et on chauffe à reflux jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse (environ deux heures). Après refroidissement, on décompose par l'eau, goutte à goutte, avec précaution, en agitant vivement le ballon jusqu'au moment où la magnésie se rassemble en un magma qui colle aux parois en se séparant complètement de la solution éthérée limpide. Cette hydrolyse est accompagnée d'un important dégagement gazeux, ce qui montre qu'une grande quantité d'organomagnésien n'a pas été utilisée.

On décante alors la solution éthérée (solution éthérée I) : le résidu de magnésie est repris par l'acide chlorhydrique qui le colore très fortement, en vert, et le dissout peu à peu en donnant une solution également verte, mais d'une nuance plus faible. J'ai tenté vainement de séparer le produit vert qui se forme ainsi. Le mode de séparation des produits est celui que j'ai désigné par Méthode A (page 43).

Etude des produits neutres. — La solution éthérée contient seulement des produits neutres; elle est séchée et évaporée. Le résidu solide pèse 6,5 gr.; on le fait cristalliser dans l'alcool. Il est formé de matière première inaltérée.

Etude de la solution alcaline. — Cette solution est neutralisée avec précaution en refroidissant. Elle contient de l'aminocrésol qui est soluble dans les bases et dans les acides. Par la neutralisation, il se forme une huile qui reste collée aux parois du ballon. La solution aqueuse est décantée et extraite à l'éther. Après avoir séché et évaporé l'éther, le résidu solide (4,4 gr.) est purifié par cristallisations successives d'abord dans l'éther de pétrole (70°-100°) puis dans l'acétate d'éthyle. On obtient ainsi l'o. amino-p. crésol qu'on identifie par le point de fusion du mélange avec le même aminocrésol — préparé synthétiquement comme il a été indiqué page 16.

L'huile qui reste collée aux parois du ballon ne cristallise pas et tous nos efforts pour la purifier sont restés vains.

Etude de la solution acide. La solution chlorhydrique, qui contient les bases, est alcalinée et agitée avec l'éther ; on sèche la solution étherée, on chasse l'éther et on distille le résidu (9 gr. 5). On recueille trois fractions :

1°	3,5 gr.	d'une huile distillant entre 75°- 90°	sous 15 mm.
2°	1,5	— — —	90°-185° —
3°	1,2	— — —	185°-210° —

Pendant la distillation de 2°, et surtout de 3°, il y a départ de fumées blanches dans la trompe sans que l'indication du manomètre soit modifiée.

La première fraction est mise en contact quelques heures avec l'anhydrique acétique. L'excès d'anhydrique acétique est détruit en chauffant au bain-marie avec de l'alcool. Le résidu est repris à l'éther absolu et essoré. Le produit insoluble est formé d'acétanilide qu'on identifie par le point de fusion du mélange avec un produit fait par une autre méthode.

On chasse l'éther et on distille le résidu dans le vide; on obtient :

- a) 0,9 gr. passant à 135° sous 16 mm.
- b) 0,4 gr. passant de 135° à 160° sous 16 mm.
- c) un résidu composé d'acétanilide qui cristallise.

a) se solidifie rapidement en cristaux fondant à 47°, on l'a identifié par le point de fusion du mélange (49°) avec la N-éthylacétanilide (51°).

La fraction b) est un mélange du même corps avec l'acétanilide.

0,9 gr. d'éthylacétanilide correspondent à 0,7 gr. d'éthylaniline. Le rendement en éthylaniline est de 4 %. Le rendement en aniline est de 21 %.

La troisième fraction, qui bout de 185° à 210° sous 15 mm., est une huile très visqueuse qui, à l'air, se décolore bientôt en rouge violacé ; elle se solidifie partiellement et on en retire

par cristallisation dans l'éther de pétrole léger un produit cristallisé, légèrement violacé, qui fond à 95°.

Analyse I : Substance 2,875 mgr. 7,765 mgr. CO² et 1,985 mgr. H²O.

II : Substance 3,862 mgr., 0,376 cm³ N² à 763 mm. et à 18°

Trouvé : 73,66 % C, 7,69 % H et 11,47 % N.

Calculé pour C¹⁵H¹⁸ON² 74,37 % C, 7,43 % H et 11,57 % N.

Détermination du poids moléculaire par la méthode de Rast dans le camphre : Substance 0,380 mgr., 8,478 mgr. de camphre, $t_1 - t_2 = 6,7^\circ$. Constante cryoscopique du camphre 37,51. Trouvé 251. Calculé pour C¹⁵H¹⁸ON², 242.

Les résultats de l'analyse et de la cryoscopie correspondent à la formule d'un monoéthyl-benzène-hydrazo-p. crésol. Il reste à déterminer la position du groupe éthyle. Le corps solide de P. F. 95° donne une coloration verte avec le perchlorure de fer et il est soluble dans la soude ; ceci montre que le groupe phénolique subsiste ; le groupe C²H⁵ doit donc être fixé sur l'un des atomes d'azote. Il ne semble pas posséder un groupe hydrazinique. En effet, nous avons essayé de le réduire selon la méthode indiquée par Auwers (64) pour les dérivés hydrazoïques du benzène-azo-p. crésol, mais nous avons seulement récupéré la matière première.

L'anhydride acétique à chaud réagit sur le composé F. 95° mais le transforme en une laque qui n'a pas cristallisé.

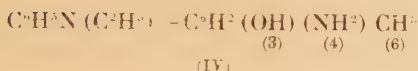
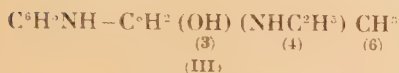
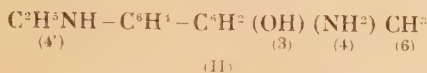
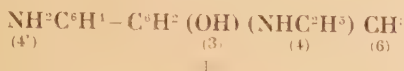
Comme les hydrazines se transposent aisément on peut supposer que le composé F. 95° dérive soit d'une transposition benzidinique, soit d'une transposition p. semidinique, soit enfin d'une transposition o. semidinique.

J'ai constaté que le produit en question, en solution chlorhydrique diluée ne précipite pas avec le nitrite de sodium, mais donne une coloration jaune. Ce corps n'est donc pas une o. semidine qui, dans les conditions de la réaction avec le nitrite de soude, devrait donner un précipité d'azine.

La coloration avec le nitrite de sodium correspond à la présence d'un azote secondaire, qui subsisterait aussi bien dans le cas d'une transposition benzidinique que d'une transposition semidinique.

(64) A. 359, 357.

On peut, en effet, envisager pour le composé F . 95°, l'une des quatre formules qui suivent :



On aura l'une des formules I et III si le groupe éthyle est fixé sur l'azote voisin du groupe hydroxyle et l'une des formules II et IV si la fixation du groupe éthyle a eu lieu sur l'autre atome d'azote du groupe azoïque initial.

La faible quantité de matière dont nous disposons ne nous a pas permis d'éclaircir sa constitution. La réaction magnésienne que nous venons de décrire nous a fourni seulement 0.2 gr. de ce corps et les divers essais que nous avons faits en vue d'augmenter ce très faible rendement sont restés infructueux.

Tout d'abord, nous avons fait agir seulement 2 mol. de bromure d'éthylmagnésium sur le benzène-azo-p . crésol. Le dérivé organomagnésien a été introduit goutte à goutte dans une suspension étherée du colorant.

Nous espérons par là limiter la réaction d'abord à l'attaque de l'hydroxyle puis à la fixation du dérivé magnésien sur la double liaison : N=N.

Mais dans cet essai nous avons seulement récupéré la presque totalité du benzène-azo-p . crésol.

II. EN SOLUTION ÉTHÉRÉE A FROID. — En effectuant la condensation à basse température, on diminue beaucoup la résinification ; le contact prolongé a permis de faire entrer en réaction la plus grande partie du benzène-azo-p . crésol ; mais le rendement en produit F . 95° n'a pas été augmenté ; il est à remarquer que la quantité d'éthylaniline est relativement

grande par rapport à ce qu'on a obtenu dans la condensation faite dans l'éther bouillant.

Les proportions des corps en présence ont été les mêmes que dans l'opération précédente. La condensation avec le benzène-azo-p. crésol est faite en agitant énergiquement pendant que l'on introduit le produit. Le ballon est plongé dans un mélange de glace et de sel dont la température est comprise entre -10° et -15° . Après l'introduction du produit, nous avons laissé le ballon dans la glace pendant vingt-quatre heures.

L'hydrolyse et la séparation est faite selon la méthode C indiquée page 43.

Etude des produits neutres. — On récupère de la solution étherée I épuisée à l'acide et de la solution étherée II, 5 gr. de benzène-azo-p. crésol.

Etude des produits solubles dans la soude. — On obtient 5,5 gr. de p-aminocrésol à l'état brut ; après cristallisation dans l'éther de pétrole, il fond à 126° . De la solution étherée III, on retire après l'évaporation de l'éther une quantité importante d'aminocrésol, soit 9 gr. 1 ; après un lavage avec un peu d'éther de pétrole, ce corps fond à 132° ; il est donc très pur.

En résumé, nous avons récupéré au total 5 gr. 6 de benzène-azo-p. crésol ; l'aminocrésol dans cette condensation est beaucoup plus pur que dans les autres opérations et, en tenant compte de la matière première récupérée, il a été obtenu avec un rendement presque théorique.

Etude des produits basiques. — Les produits basiques bruts s'obtiennent aussi avec un bon rendement (12 gr. 6). Ils ont été séparés par distillation en plusieurs fractions :

a) 3 gr. 9 passant entre 70° et 100° (palier 88° - 90°) sous 18 mm.

b) 1 gr. 7 passant de 100° à 180° sous 18 mm.

c) 1 gr. 2, passant entre 180° et 210° sous 18 mm.

d) 1 gr. 8 passant de 210° à 240° sous 18 mm.

En élevant la température, il y a décomposition.

La fraction *a*) acétylée et traitée comme nous l'avons décrit plus haut, fournit de l'acétanilide et 1 gr. 5 d'éthylacétanilide; le poids de ce dernier corps correspond à 1 gr. 1 d'éthylaniline. Le rendement en éthylaniline est de 6 %. Le rendement en aniline est de 21 %.

La fraction *b*) se solidifie partiellement après un certain temps. Onessore l'huile formée d'aniline et d'éthylaniline et la partie solide est purifiée par recristallisation dans l'éther de pétrole. Nous avons obtenu ainsi 0,1 gr. de produit, soluble dans la soude, fondant à 88°-89°.

Analyse du corps fondant à 88°-89° :

I. Substance 3,958 mgr., 10,425 mgr., CO² et 3,11 mgr. H²O.

II. Substance 5,501 mgr., 0,415 cm³ N² à 761 mm. et à 25°.

Trouvé : 8,65 % N, 71,83 % C et 8,79 % H.

Calculé pour C⁹H¹³NO : 9,27 % N, 71,52 % C et 8,60 % H.

Cryoscopie : La détermination de poids moléculaire dans le camphre d'après la méthode de Rast a donné les résultats suivants : 0,852 mgr. de substance, 14,65 mgr. camphre, $t_1 - t_2 = 15,5^\circ$. Trouvé 141. Calculé pour C⁹H¹³NO : 151.

D'après ces résultats, il est possible que la substance F. 88-89° soit le dérivé N monoéthylé du 1-méthyl-3-amino-4-hydroxy-benzène dont la formule globale est C⁹H¹³ON. Ce corps n'est pas décrit dans la littérature chimique et la faible quantité dont nous disposons ne nous a pas permis d'en continuer l'étude.

La troisième fraction *c*) fournit, après plusieurs recristallisations, 0 gr. 2 du corps F. 95°. L'huile violette qui l'accompagne et qui se trouve aussi dans la fraction *d*) donne une coloration brune avec le chlorure ferrique en solution alcoolique ; nous n'avons pu déterminer sa constitution.

B. — En solution toluénique.

Comme dans la réaction précédente, le corps F. 95° ne se forme pas en quantité suffisante pour l'étudier, j'ai recommencé l'expérience en opérant à température plus élevée.

Au bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 10,6 gr. de Mg, 48,2 gr. de bromure d'éthyle et 225 cm³ d'éther, nous avons ajouté 225 cm³ de toluène ; puis la majeure partie de l'éther a été chassée au bain-marie bouillant. Dans cette solution toluénique de bromure d'éthylmagnésium, ont été intro-

duits 15 gr. de benzène-azo-p. crésol en solution dans 150 cm³ de toluène ; le tout a été chauffé au bain d'huile à une douce ébullition. Un précipité jaune se forme et se dépose peu à peu au fond du ballon. Après une heure de chauffage, le dégagement gazeux est terminé. On laisse refroidir et on décompose par l'eau. Le faible dégagement d'éthane qu'on observe alors montre que l'organo-magnésien est presque entièrement entré en réaction.

On décante le toluène et le magma de magnésie est repris plusieurs fois avec de l'éther qu'on ajoute à la solution toluénique. La magnésie est alors dissoute dans l'acide chlorhydrique au tiers.

Le traitement ultérieur et la séparation des divers produits sont faits exactement comme pour la condensation en milieu éthéré à chaud.

On a récupéré seulement 0 gr. 9 de matière première. De la fraction *soluble dans la soude* (6 gr. 6), qui est en grande partie résinifiée, nous n'avons pu retirer qu'une faible quantité d'aminocrésol, juste suffisante pour l'identification.

Enfin, le produit basique, qui brut pèse 7 gr., contient aussi des résines ; par distillation, on en retire :

- a) 2,6 gr. passant de 85° à 95° sous 17 mm. et
- b) 1 gr. passant à 205°-210° sous 17 mm.

En acétylant la première fraction on a séparé sous forme d'amide acétique l'aniline et l'éthylaniline. Le rendement en aniline est de 24 % ; le rendement en éthylaniline est de 12 %.

La seconde fraction de cette distillation, très fortement colorée en rouge, n'a donné, après solidification et cristallisations répétées, que 0,1 gr. de produit pur fondant à 95°, c'est-à-dire deux fois moins que la condensation en milieu éthéré.

En résumé, l'élévation de la température a surtout pour effet d'augmenter beaucoup la résinification.

ACTION DU BROMURE DE PHENYLMAGNESIUM SUR LE BENZENE-AZO-P. CRESOL

Gilman, Heck et N.-B. St-John (65) mentionnent que le bromure de phénylmagnésium réagit très lentement sur le groupe

(65) *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 49, 212.

azoïque. J'ai également constaté que le bromure de phénylmagnésium réagit moins énergiquement que le bromure d'éthylmagnésium sur le groupe azoïque. En opérant comme pour le bromure d'éthylmagnésium, près des 2/3 de la matière première ont été récupérés.

Ici encore, le groupe azoïque a été réduit complètement avec formation d'aniline et d'aminocrésol, mais on n'observe pas la fixation du groupe C^6H^5MgBr sur la double liaison, ce qui par analogie avec ce qui a été observé dans le cas de C^6H^5MgBr aurait dû conduire à la diphenylamine.

Nous avons préparé comme d'habitude l'organomagnésien à partir de 21 gr., 4 de Mg, 142 gr. de bromure de phényle et 300 cm³ d'éther. Puis le benzène-azo-p. crésol (30 gr.) a été introduit à l'état solide finement divisé. L'élévation de température est faible. Le mélange réactionnel est refroidi par un bain d'eau. Après avoir introduit l'oxyazoïque, on chauffe pendant deux heures au bain-marie. La solution noircit au cours de la réaction. On effectue l'hydrolyse du complexe magnésien et la séparation des produits selon la méthode B indiquée page 43.

Etude des produits neutres. — De la solution étherée I, épuisée avec de la soude, puis avec de l'acide chlorhydrique, nous avons retiré 23 gr. 7 de résidu qu'on entraîne par la vapeur d'eau.

On a pu éliminer ainsi le bromobenzène qui n'a pas réagi et 12 gr. de diphenyle provenant à la fois de la réaction du bromure de phénylmagnésium sur l'oxyazoïque et d'une réaction du magnésien sur C^6H^5Br , inévitable au cours de la préparation même du réactif magnésien.

Le résidu de l'entraînement est refroidi puis essoré après solidification, et recristallisé dans l'alcool. Nous avons récupéré ainsi 8 gr. de matière première.

La solution étherée II, séchée et évaporée a laissé 11 gr. de résidu solide qui a été recristallisé dans l'alcool. La majeure partie est constituée par de la matière première. On a donc récupéré au total 19 gr. de benzène-azo-p. crésol.

Etude des produits solubles dans la soude. — L'aminocrésol ici encore, a été isolé en évaporant la solution étherée III (on en retire 3 gr. 7 à l'état brut); une autre partie (5 gr. 5) est libérée en neutralisant la solution sodique qui

avait servi à épuiser la solution étherée I. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on a pu isoler de ces résidus solides une quantité relativement faible d'aminocrésol pur.

Etude des produits basiques. — Les bases (3 gr. 3), distillées sous pression réduite, donnent l'aniline qui passe entre 80° et 100° sous 18 mm. En élevant la température, il y a décomposition. Du résidu de distillation qui prend l'aspect d'une laque, il n'a pas été possible de retirer la diphénylamine, ni aucun autre produit. En résumé, l'action de 5 mol. de bromure de phénylmagnésium sur 30 gr. d'oxyazoïque a fourni en dehors de 19 gr. de matière première n'ayant pas réagi, 3 gr. 3 d'aminocrésol (poids brut) et 3 gr. 3 d'aniline.

ACTION DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM SUR LE P. OXYAZOBENZENE

Les résultats auxquels je suis arrivé dans les condensations avec le bromure d'éthylmagnésium, en particulier la réaction d'alcoylation avec formation d'éthylaniline, m'ont amené à reprendre le travail de Taurins sur le p. oxyazobenzène. En effet, Taurins n'avait pas signalé la formation d'éthylaniline lors de cette condensation, parce que le procédé qu'il a employé pour doser l'aniline ne lui permettait pas de déceler la présence d'éthylaniline.

J'ai donc fait agir le bromure d'éthylmagnésium sur le p. oxyazobenzène et sur son dérivé acétylé.

J'ai pu noter la fixation d'une petite quantité d'éthylmagnésium sur la double liaison N=N du p. oxyazobenzène. Mais cette réaction est très faible (4 %) par rapport à la réaction principale observée par Taurins. En outre, j'ai décelé des traces de p. N-éthylaminophénol.

L'organomagnésien a été préparé à partir de 25,5 gr. de Mg, 116 gr. de bromure d'éthyle et 300 cm³ d'éther. Cela correspond à 5 mol. de dérivé organomagnésien pour 30 gr. de p. oxyazobenzène si on tient compte du rendement moyen de 80 % dans la préparation de ce réactif.

30 gr. de p. oxyazobenzène (0,15 mol.) dissous dans 300 cm³ d'éther sont introduits dans la solution d'organomagnésien. Ainsi nous avons réalisé les conditions mêmes dans lesquelles Taurins avait travaillé. On fait barboter les

gaz dégagés dans du brome. On chauffe le mélange jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse, c'est-à-dire pendant deux heures.

Après refroidissement on décompose par l'eau. Le volume du gaz dégagé à la décomposition montre la présence d'un grand excès d'organomagnésien.

La décomposition et la séparation des produits ont été faites selon la méthode B (page 43).

On récupère 9,1 gr. de matière première.

De la solution contenant les produits basiques on a retiré un peu de p. aminophénol, le reste est formé de résine.

De la solution étherée III, j'ai retiré, à côté de traces d'aniline, un corps fondant à 175° après lavage à l'éther de pétrole, qui est du p. oxyaminophénol impur.

Dans l'éther de pétrole passe un composé solide (F. 102°) obtenu en très faible quantité, qui a été identifié (point de fusion du mélange F=105°-106°) avec un échantillon de p. -N-éthylaminophénol (66) qui fond à 110°.

Remarque : Nous n'avons pas pu identifier l'aminophénol dans la solution alcaline, probablement parce que la soude favorise la résinification. On connaît en effet la grande oxydabilité du p. aminophénol. Par contre, nous en avons trouvé dans la solution étherée III. L'aminophénol qui à l'hydrolyse du magnésium est passée en solution chlorhydrique s'est trouvé en présence d'un léger courant d'hydrogène, dû à l'attaque du magnésium résiduel par l'acide chlorhydrique. Le p. aminophénol, préservé ainsi de l'oxydation, a pu être retrouvé après neutralisation et épuisement par l'éther.

Etude des produits basiques. — Ils pèsent 8,5 gr. La distillation sous 20 mm. donne trois fractions :

- a) 0,5 gr. passant de 45° à 75°,
- b) 4,5 gr. — 75° à 95°,
- c) 0,6 gr. — 95° à 100° en même temps que des fumées blanches se forment.

En élevant la température, le produit se décompose.

a) et b), réunis et acétylés comme d'habitude, donnent un

(66) D'après le brevet DRP 205415, le point de fusion de ce corps est F. 100°.

produit semi-solide qui est lavé avec l'éther absolu. Le produit solide, essoré, est de l'acétanilide. En distillant ce qui est passé en solution dans l'éther, on isole une fraction pesant 0,3 gr. et passant à 130°-140° sous 20 mm. C'est l'éthylacétanilide (P. F. 51°).

0,3 gr. d'éthylacétanilide correspondent à 0,2 gr. d'éthylaniline. Ici l'éthylaniline représente seulement 4 à 5 % de la fraction *b*). Le mélange d'aniline et d'éthylaniline obtenu dans les fractions *a*) et *b*) correspond à un rendement de 35 %. Taurins indique 46 %. Le rendement en éthylaniline seule est de 1,8 %.

c) constitue une huile rouge très visqueuse qui ne se solidifie pas. L'acétylation de l'huile ne donne aucun produit défini.

La solution de brome dans laquelle ont barboté les gaz dégagés au cours de la réaction, est lavée par la soude. Après séchage et distillation, on obtient 13 gr. de dibromoéthane. D'après le schéma de réaction donné par Taurins, on devrait obtenir 56 gr. 4 de dibromoéthane pour 0,15 mol. de p. oxyazobenzène mise en œuvre. Cela fait pour la réaction de réduction avec libération d'éthylène, un rendement de 23 %. Pour les mêmes réactions, les rendements sont respectivement de 35 et 46 %, si on les calcule d'après les quantités d'aniline obtenue.

ACTION DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM SUR LE BENZENE-AZO-P. PSEUDOBUTYLPHENOL

La réaction se passe exactement comme dans le cas précédent.

L'organomagnésien est préparé à partir de 17,5 gr. de Mg, 80 gr. de bromure d'éthyle et 250 cm³ d'éther. On y introduit à température ordinaire 30 gr. (0,12 mol.) de benzène-azo-p. pseudobutylphénol dissous dans 250 cm³ d'éther, puis on chauffe pendant 3/4 d'heure au bain-marie jusqu'à la fin du dégagement gazeux.

La décomposition et la séparation des produits obtenus dans la réaction sont faites suivant la méthode C (page 43) avec la seule différence qu'ici nous avons utilisé au lieu de la

soude, la potasse à 15 %, parce que les dérivés phénoliques possédant un groupement pseudobutyl sont plus solubles dans ce dernier réactif.

La grande quantité de gaz dégagé à la décomposition par l'eau montre la présence d'un excès d'organomagnésien.

La solution étherée neutre, après évaporation du solvant, laisse 12 gr. d'un résidu qui après recristallisation dans l'alcool fond à 72°, c'est la matière première qui n'a pas réagi.

Etude des produits solubles dans la potasse. — Après avoir neutralisé et extrait à l'éther, on isole un résidu solide qui pèse 6 gr.; on le lave avec un peu d'éther de pétrole (70°-100°) et on obtient ainsi l'ol. amino p. pseudobutylphénol pur. Il est identifié par le point de fusion du mélange (159°) avec le même produit préparé synthétiquement (page 16).

De la solution étherée III, on retire 2,6 gr. du même corps. Le rendement en amino-pseudobutylphénol est donc de 45 %.

Etude des produits basiques. — La solution étherée séchée et évaporée laisse 12,5 gr. de résidu. On distille sous 20 mm. et on sépare quatre fractions :

a) 3,5 gr. passant à 85°-100° sous 20 mm. (palier à 95°).

b) 1,1 gr. passant de 100° à 175°, constituant visiblement une fraction intermédiaire.

c) 3 gr. d'huile très visqueuse passant de 175° à 200° et accompagnée de fumées blanches.

d) 1 gr. d'huile de plus en plus visqueuse passant jusqu'à 245°.

En élevant la température, il y a décomposition.

La fraction a) est acétylée comme d'habitude, puis lavée avec l'éther absolu. L'éther chassé, le résidu distillé sous 20 mm. a donné 0,8 gr. d'éthylacétanilide fondant à 47°. Un mélange avec le produit pur (51°) fond à 49°. Le reste est de l'acétanilide. 0,8 gr. d'éthylacétanilide correspondent à 0,6 gr. d'éthylanilide qui représente donc ici 16 % de la fraction. Donc le rendement en éthylaniline est de 4 à 5 % et celui de l'aniline de 15 %.

c) Le produit mis dans la glacière se solidifie après un certain temps. Par recristallisation dans l'éther de pétrole léger, nous avons obtenu une poudre blanche qui fond à 75°.

La faible quantité du produit pur ne nous a pas permis d'identifier ce composé.

d) La dernière fraction se solidifie : après une cristallisation dans l'éther de pétrole léger on obtient un corps qui fond à 115°-116°.

Analyse du corps fondant à 115°-116° :

I. Substance 3,238 mgr, 9,03 mgr CO₂, 2,52 mgr H₂O.

II. Substance 4,752 mgr, 0,396 cm³ N₂ sous 760 mm. à 24°.

Trouvé 76,05 % C; 8,70 % H et 9,58 % N.

Calculé C¹⁸H²⁴N²O : 76,05 % C, 8,45 % H et 9,85 % N.

Cryoscopie : Substance 0,447 mgr, 8,50 mgr camphre $t_1 - t_2 = 7,1^\circ$.

P. M_r 278. Calculé pour C¹⁸H²⁴N²O : 284.

Le composé est soluble dans la soude et il donne une coloration jaune avec le nitrite de sodium. La formule correspond à celle d'un mono-N-éthyl-benzènehydrazo-p. pseudobutyl-phénol ; c'est donc un homologue du produit F. 95° obtenu dans la condensation du bromure d'éthylmagnésium avec le benzène-azo-p. crésol.

Les gaz dégagés au cours de la réaction fournissent 10,2 gr. de dibromoéthane qui correspondent à 1,5 gr. d'éthylène. (Quantité théorique 2 gr.)

ACTION DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM SUR LE BENZENE-AZO-β NAPHTOL

Le benzène-azo-(1)-β naphthol fut considéré longtemps comme une quinone-hydrazone.

Les travaux de Kuhn et Bär et de Mme Ramart ont montré qu'en solution il se forme un équilibre entre les formes quinonehydrazone et oxyazoïque, équilibre dans lequel prédomine la forme quinonique.

Pour ces raisons, nous avons pensé que l'action des organomagnésiens sur ce terme de la série des oxyazoïques aurait un certain intérêt.

Nous avons fait agir le bromure d'éthylmagnésium à basse température sur ce composé. Nous avons constaté que la réaction est tout à fait analogue à celle qui s'effectue avec les autres oxyazoïques à basse température mais la réaction

d'addition se fait en plus forte proportion et le rapport entre l'aniline et l'éthylaniline est cette fois-ci 5,5 à 4,5.

L'organomagnésien est préparé comme d'habitude à partir de 24,1 gr. de Mg, 110 gr. de bromure d'éthyle et 350 cm³ d'éther, 40 gr. de benzène-azo- β naphтол sont introduits à l'état de poudre fine tandis qu'on refroidit le ballon de réaction entre (5°) et (10°). Après vingt-quatre heures de contact le mélange est décomposé comme d'habitude par l'eau puis par l'acide chlorhydrique.

La séparation s'effectue selon la méthode C (page 43).

Etude des produits neutres. — De la solution étherée neutre (4,5 gr.) et de la solution étherée III (13 gr.) on a retiré une laque qui n'a pas cristallisé ; elle donne une coloration rouge fuchsine en solution sulfurique concentrée comme le benzène-azo- β naphтол. L'acétylation n'a pas permis non plus d'obtenir de produit solide défini.

Etude des produits solubles dans la soude. — Cette partie pèse 2 gr. 5 et montre en solution étherée la fluorescence violette qui caractérise l'aminonaphтол-(1,2). Ce produit a été transformé par oxydation en naphтоquinone. Pour cela l'aminonaphтол est dissous dans l'acide chlorhydrique au tiers ; on filtre puis on ajoute une solution de chlorure ferrique (d = 1,26). La β naphтоquinone qui se forme est extraite par l'éther. Après évaporation de l'éther on l'obtient sous forme d'un produit rouge qui se décompose à 113°-114° et qui donne avec l'acide sulfurique concentré une coloration verte caractéristique. On obtient encore 12,2 gr. d'aminonaphтол de la solution étherée III. Cette solution provient de la neutralisation de la solution chlorhydrique. Nous tenons à remarquer qu'ici, il est préférable de ne pas neutraliser entièrement la solution. On ajoute la soude à la solution chlorhydrique jusqu'à apparition de trouble ; puis on extrait par l'éther. En opérant de cette façon on peut éviter la précipitation de la magnésie.

Etude des produits basiques. — Les produits basiques formés au cours de la réaction pèsent 6 gr. 2. Ils ont été distillés sous 20 mm. On obtient 2,6 gr. de substance qui passe de 85° à 105° sous 20 mm. Puis la température monte rapidement jusqu'à 175° ; entre 175° et 235° on recueille une huile très visqueuse qui pèse 0,9 gr.

La première fraction est acétylée et traitée comme d'habitude. Elle fournit 1 gr. 5 d'éthylacétanilide. Le reste est de l'acétanilide. 1 gr. 5 d'éthylacétanilide correspondent à 1,1 gr. d'éthylaniline. Le rendement en éthylaniline est de 4 à 5 %, en aniline de 10 %.

La seconde fraction est constituée d'une huile qui ne se solidifie pas et ne donne pas de dérivé acétylé.

ACTION DU BROMURE D'ETHYLE SUR LE MAGNESIEN DE L'ANILINE

On pouvait se demander si la formation d'éthyl-aniline dans les réactions que nous venons de décrire, ne provenait pas de l'alcoylation de l'aniline formée au sein de la réaction, sous l'action d'un excès de bromure d'éthyle contenu dans la solution de bromure d'éthylmagnésium. Pour éclaircir ce point, j'ai fait réagir le bromure d'éthyle sur le dérivé bromo-magnésien de l'aniline.

On prépare du bromure d'éthylmagnésium à partir de 8,8 gr. de Mg et 40 gr. de bromure d'éthyle. On introduit alors 11,4 gr. d'aniline, ce qui provoque un fort dégagement gazeux ; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que ce dégagement gazeux cesse, ce qui a lieu au bout d'une heure. On introduit alors 13,3 gr. de bromure d'éthyle (1 mol.) et on chauffe à reflux pendant plusieurs heures. Refroidie et décomposée par l'eau, la solution étherée séchée a redonné quantitativement l'aniline mise en œuvre.

On peut donc en déduire que la formation d'éthylaniline dans les réactions précédentes est bien dû à la fixation du bromure d'éthylmagnésium sur la double liaison $N=N$ de l'oxyazoïque.

ACTION DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM SUR LE DERIVE ETHOXYLE DU BENZENE-AZO-P. CRESOL

Les résultats des condensations magnésiennes que nous avons exposés montrent que l'action des organo-magnésiens sur les oxyazoïques peut être assimilée dans l'ensemble à une

réduction du groupe azoïque ; quoique dans un certain nombre de cas on ait pu isoler un produit qui paraît correspondre à un dérivé hydrazoïque, ce corps a toujours été obtenu avec un très faible rendement et la réaction magnésienne conduit surtout à des produits de coupure.

Or on sait qu'en soumettant les dérivés éthoxylés des oxyazoïques à l'action des agents de réduction, on obtient dans de nombreux cas le dérivé hydrazoïque ; il était donc permis d'espérer qu'on aboutirait aussi à un dérivé hydrazoïque en faisant agir le bromure d'éthylmagnésium sur le dérivé éthoxylé du benzène-azo-p. crésol.

L'expérience a montré que ce n'est pas le cas.

Ici encore la seule réaction que j'ai pu observer est la coupure de la molécule selon le mécanisme indiqué par Taurins pour les oxyazoïques libres (page 40).

Je n'ai pu isoler dans cette réaction que l'aniline et l'amino-éthoxy-p. crésol. La réaction d'addition avec formation d'éthylaniline n'a pas été observée.

L'organomagnésien est préparé comme d'habitude à partir de 7 gr. 5 de Mg, 33 gr. 5 de bromure d'éthyle et 150 cm³ d'éther. 15 gr. de benzène-azo-p. crésétol dissous dans 150 cm³ d'éther sont introduits dans le mélange. La température est maintenue entre -5° et -10°. Le mélange réactionnel est ensuite abandonné pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire puis décomposé par l'eau et par l'acide chlorhydrique comme dans le cas précédent.

La séparation des produits s'effectue comme nous l'avons déjà décrit, cependant ici nous n'avons pas eu à envisager la présence de produits solubles dans les alcalis, et le traitement par la soude a été supprimé.

On récupère 2 gr. 3 de matière première.

Nous avons obtenu 13 gr. 8 de *produits basiques bruts* que nous avons soumis à la distillation fractionnée.

On obtient :

- | | | | | |
|------------|------------|-------------|------|--------|
| a) 2 gr. | passant de | 80° à 105° | sous | 20 mm. |
| b) 1,6 gr. | — | 105° à 135° | — | 20 mm. |
| c) 4,3 gr. | — | 135° à 145° | — | 18 mm. |
| d) 1,1 gr. | — | 145° à 200° | — | 18 mm. |
| e) 2,8 gr. | — | 200° à 260° | — | 18 mm. |

Etude de la fraction a) passant entre 80°-105° sous 20 mm.

Le produit acétylé comme d'habitude nous donne uniquement de l'acétanilide.

b) est une fraction intermédiaire.

Etude de la fraction *c)* passant de 135°-145° sous 18 mm.; redistillée sous 15 mm. elle a fourni :

1 gr. de produit bouillant de 90° à 129° qui est un mélange d'aniline et d'aminocrésétol et 2,9 gr. bouillant de 125° à 133°. Cette dernière fraction soumise à une nouvelle distillation donne 1 gr. de produit (mélange d'aniline et d'aminocrésétol) de 115° à 132° sous 14 mm. et enfin 1 gr. 1 passant à 132°-134° sous 14 mm. Cette dernière fraction qui est formée d'une huile jaune clair est l'éthoxyaminocrésol. On indique dans la littérature pour son point d'ébullition 240° sous la pression ordinaire.

Les fractions *d)* et *e)* qui constituent une huile visqueuse ont été acétylées mais nous n'avons pu en tirer aucun produit défini.

ACTION DES DERIVES ORGANOMAGNESIENS SUR LES DERIVES ACETYLES DES OXYAZOÏQUES

La constitution des dérivés acétylés des oxyazoïques a été longtemps discutée. Selon que les différents savants optaient pour la formule azoïque ou quinonehydrazonique des oxyazoïques, ils admettaient la formule I ou II pour les dérivés acétylés de ces composés.

Goldschmidt en réduisant le dérivé acétylé du benzène-azo-p. crésol obtint l'acétanilide et l'amino-p. crésol, il admit donc la formule II.

Meldola et ses élèves ont réduit les dérivés acétylés de différents oxyazoïques et ils ont montré que la réduction conduit à quatre produits. Le dérivé acétylé du benzène-azo-p. crésol n'a pas été étudié par Meldola ; si les conclusions de cet auteur lui sont applicables il devra donner par réduction un mélange d'aniline, d'acétylaminocrésol, d'acétanilide et d'aminocrésol.

Plus tard, Auwers a montré que le groupe acétyle peut migrer au cours de la réduction.

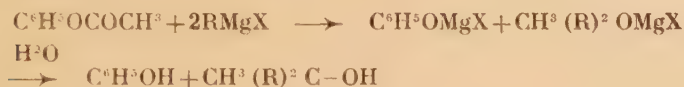
Dans la partie spectrale du présent travail, j'ai montré

que, chez les dérivés acétylés des oxyazoïques étudiés, l'étude de l'absorption révèle seulement la présence du dérivé acétylé à l'oxygène. La condensation des dérivés acétylés des oxyazoïques avec les organomagnésiens est susceptible d'apporter aux conclusions fondées sur les mesures spectographiques des arguments supplémentaires d'ordre chimique.

En effet, selon qu'on envisage pour ces corps la formule I ou la formule II, les dérivés acétylés sont des éthers-sels ou des amides disubstituées.

On sait depuis longtemps que les éthers-sels sont transformés par la réaction de deux molécules RMgX sur le groupement carbonyle en alcools tertiaires. Il était nécessaire de vérifier que l'acétate de phényle se conduit de même façon ce qui, à ma connaissance, n'avait pas encore été fait.

En faisant agir le bromure d'éthylmagnésium ou le bromure de phénylmagnésium sur l'acétate de phényle, j'ai constaté qu'il se forme respectivement le méthyldiéthyl ou le méthyldiphénylcarbinol, tandis que le phénol est libéré, selon le schéma

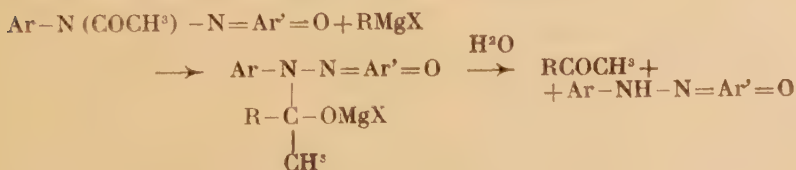


Les dérivés acétylés des oxyazoïques, possédant d'après leurs spectres la structure I, devaient donner, en présence d'un organomagnésien, un alcool tertiaire à côté de l'oxyazoïque dont ils dérivent



Par contre, d'après ce qu'on connaît du comportement des amides acétiques vis-à-vis des organomagnésiens on devait envisager la formation d'une cétone par action du réactif de Grignard sur le dérivé acétylé de formule II.

Avec $\text{C}^6\text{H}_5\text{MgBr}$ on devait isoler l'acétophénone qu'il est très facile de caractériser à l'état de semicarbazone



Dans tous les cas étudiés, j'ai constaté que les dérivés acétylés des oxyazoïques donnent avec les magnésiens des carbinols tertiaires (méthyl-diéthylcarbinol avec C^2H^5MgBr , méthyldiphénylcarbinol avec C^6H^5MgBr) et qu'avec le bromure de phényl-magnésium il ne se forme pas d'acétophénone.

Si l'on utilise seulement deux mol. de magnésien pour une molécule de dérivé azoïque, le carbinol se forme avec un faible rendement. Ceci conduit à penser que les deux fonctions éther-sel et azoïque réagissent simultanément.

J'ai constaté une diéffrence dans le comportement des magnésiens suivant que l'on s'adresse aux p. oxyazoïques ou aux dérivés ortho.

Avec le dérivé acétylé du p. oxyazobenzène il se forme d'une part le carbinol, et d'autre part les produits que donnent avec les magnésiens les oxyazoïques libres, c'est-à-dire l'aniline et le p. aminophénol.

Avec le dérivé acétylé du benzène-azo-p. crésol, à côté des produits attendus : l'aniline, l'éthylaniline, l'aminophénol et le méthyldiéthylcarbinol, on obtient de l'acétanilide avec un rendement de 60 %.

Pour interpréter ce résultat, on peut supposer une migration du groupe acétyle, semblable à celle que Goldschmidt a observée au cours de la réduction du même dérivé acétylé. L'action des organomagnésiens conduisant aux termes de coupure est donc analogue à la réduction.

Il y a donc, d'une part, formation de l'alcool tertiaire et des termes de coupure (aniline, éthylaniline, aminophénol).

D'autre part, le groupe acétyle migre de l'oxygène à l'azote, ce qui donne naissance, après la coupure, à de l'acétanilide. La réaction ne se poursuit pas entre le groupe acétyle lié à l'azote et le réactif de Grignard. A ce sujet, nous pouvons rappeler que, d'après les travaux de M. Montagne et G. Rousseau (67) et ceux de Boschwitz (68), l'acétanilide ne réagit que très faiblement avec les organomagnésiens et seulement à température élevée en milieu toluénique.

Partie expérimentale

Avant de faire agir les organomagnésiens sur les dérivés acétylés des oxyazoïques, il était nécessaire de vérifier que les

(67) C. r. 196, p. 1116.

(68) Thèse (Paris).

éthers-sels des phénols donnent bien la réaction classique du réactif de Grignard avec les éthers-sels ordinaires.

ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR L'ACETATE DE PHENYLE

I. — Action du bromure d'éthylmagnésium.

Cette réaction donne naissance au phénol et au méthyl-diéthylcarbinol selon le schéma mentionné plus haut.

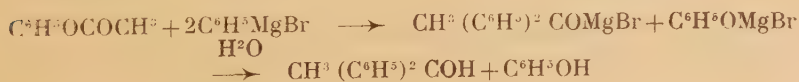
L'acétate de phényle est préparé en chauffant le phénol avec l'anhydride acétique à l'ébullition douce pendant une heure. On reprend le mélange par la soude. La partie insoluble est décantée et purifiée par distillation fractionnée.

La solution étherée de bromure d'éthylmagnésium est préparée comme d'habitude. Deux molécules de ce réactif sont théoriquement nécessaires. On l'utilise en léger excès et on admet qu'il est formé lors de sa préparation avec un rendement de 80 %.

La condensation avec l'acétate de phényle est faite en refroidissant le ballon avec un bain d'eau ; on chauffe ensuite au bain-marie pendant deux heures. Par refroidissement, un précipité blanc se dépose, on décompose par la glace avec précaution jusqu'au moment où la magnésie se prend en un magma solide, dont on peut aisément décanter la solution étherée limpide. Cette solution est séchée sur carbonate de potassium, puis distillée. Malgré les précautions prises pour éviter de déshydrater l'alcool tertiaire, on constate que la tête de distillation décolore le brome et contient donc un carbure éthélynique. On recueille une fraction qui bout de 119° à 122°, point d'ébullition du méthyl-diéthylcarbinol et d'odeur camphrée bien connue. Le résidu contient du phénol qui est formé avec un rendement de 90 %.

II. — Action du bromure de phénylmagnésium.

La réaction a fourni ici encore le carbinol tertiaire et le phénol :



On a effectué la réaction comme dans le cas précédent en ce qui concerne la condensation et l'hydrolyse.

La solution étherée, décantée de la magnésie, est d'abord épuisée à la soude à 10 % qui dissout le phénol, puis séchée. On chasse l'éther au bain-marie. Le résidu, repris avec l'éther de pétrole léger, donne des cristaux blancs fondant à 81° : c'est le méthyldiphénylcarbinol ; on l'obtient avec un rendement de 70 %.

Dans l'éther de pétrole on retrouve une petite quantité de la matière première (l'acétate de phényle) des traces d'hydrocarbure éthylénique, du diphényle formé lors de la préparation du bromure de phénylmagnésium et une faible quantité de carbinol. De la solution de soude à 10 %, acidifiée, on retire le phénol. Le rendement en phénol est de 50 %.

ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES ACETYLOXYAZOQUES

ACTION DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM SUR LE DERIVE ACETYLE DU P. OXYAZOBENZENE

1° RÉACTION AVEC 2 MOL. DE C^2H^5MgBr

L'organomagnésien est préparé comme d'habitude à partir de 2,7 de Mg (2,2 mol.), 12 gr. de bromure d'éthyle et 100 cm³ d'éther ; 10 gr. de p. oxyazobenzène sont introduits en solution dans 250 cm³ d'éther absolu. Puis le mélange est chauffé pendant deux heures. Il se forme dès le début un précipité qui augmente au cours de la réaction.

Après la décomposition par l'eau (qui se fait sans aucun dégagement gazeux, ce qui montre que l'organomagnésien a été complètement utilisé), l'éther est chassé et le résidu entraîné par la vapeur d'eau.

L'alcool tertiaire passe en tête de la distillation ; on recueille les cinquante premiers cm³ de liquide entraîné et on les sature par le carbonate de potassium ; le méthyldiéthylcarbinol se sépare ; il est décanté, séché sur le carbonate de potassium, puis distillé ; on obtient 0 gr. 4 de méthyldiéthylcarbinol bouillant à 120°-122° ; il se déshydrate partiellement au cours de la distillation. La quantité théorique est de 4 gr. 2.

Le fait que l'alcool tertiaire est formé avec un mauvais

rendement montre que le bromure d'éthylmagnésium réagit simultanément sur le groupe acétyle et sur le groupe azoïque. Cette deuxième réaction a été étudiée d'autre part.

Le p. oxyazobenzène cristallise dans les eaux d'entraînement préalablement filtrées. Il est identifié après recristallisation dans l'alcool.

2° RÉACTION AVEC 6 MOL. DE C^2H^5MgBr

On utilise 15 gr. de Mg, 68 gr. de bromure d'éthyle et 250 cm³ d'éther; le dérivé acétylé du p. oxyazobenzène (20 gr.), en solution dans 300 cm³ d'éther, est introduit dans le bromure d'éthylmagnésium; il apparaît de suite un précipité jaune. On chauffe pendant une heure et demie au bain-marie pour terminer la réaction. Puis on décompose le mélange avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

On n'a pas cherché ici à isoler le méthyldiéthylecarbinol qui avait été caractérisé dans l'essai précédent. La séparation des produits a été effectuée selon la méthode C. indiquée page 43.

Les *produits neutres* et les *produits solubles dans la soude* sont entièrement résinifiés.

Cependant la solution étherée III a fourni 5,2 gr. d'aminophénol qui, après recristallisation dans l'éther de pétrole, puis dans l'acétate d'éthyle, fond à 182°, au lieu de 184°, température indiquée dans la littérature pour le produit pur.

Etude des produits basiques. — Ils sont formés de 7,8 gr. d'une huile qui distille sous 18 mm.

On sépare d'abord 2 gr. 1 passant de 75° à 100° sous 18 mm. formés uniquement d'aniline, puis 1 gr. 3 qui distillent de 200° à 225° sous la même pression et qui ne cristallisent pas. Le résidu est décomposé.

ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LE DERIVE ACETYLE DU BENZENE-AZO-P. CRESOL

A. — Action du bromure d'éthylmagnésium.

1° RÉACTION AVEC 2MOL. DE C^2H^5MgBr

J'ai préparé l'organomagnésien comme d'habitude à partir de 2,4 gr. de Mg, 10,5 gr. de bromure d'éthyle et 100 cm³

d'éther. La condensation est faite ensuite avec 10 gr. d'acétyl-(benzène-azo-p. crésol) dissous dans 250 cm³ d'éther.

La décomposition et l'identification du méthylidiphénylcarbinol se font exactement de la même façon que dans le cas du dérivé acétylé du p. oxyazobenzène. On distille 0,3 cm³ de méthyl-diéthylcarbinol.

Le résidu de l'entraînement est extrait par l'alcool à chaud. Le benzène-azo-p. crésol cristallise de la solution alcoolique refroidie.

2° ACTION DE 6 MOL. DE C²H⁵MgBr

Comme nous l'avons déjà dit, la condensation magnésienne conduit ici à l'aniline, l'éthylaniline, l'aminocrésol, à côté d'acétanilide.

Le bromure d'éthylmagnésium a été préparé à partir de 14,1 gr. de Mg, 62,2 gr. de bromure d'éthyle et 225 cm³ d'éther. Puis sur ce magnésien on fait agir 20 gr. d'acétyl-(benzène-azo-p. crésol) qu'on introduit peu à peu dissous dans 300 cm³ d'éther. On chauffe ensuite le mélange réactionnel pendant une heure et demie au bain-marie.

La décomposition du mélange et la séparation des produits ont été effectués selon la technique décrite à propos de la condensation magnésienne du benzène-azo-p. pseudobutylphénol.

On n'a pas cherché à isoler le méthyl-diéthylcarbinol formé en petite quantité, mais bien reconnaissable à son odeur camphrée qui passe dans la solution éthérée de première décantation (solution éthérée I).

La solution éthérée neutre donne, après l'épuisement chlorhydrique, 1,7 gr. de benzène-azo-p. crésol qui est formé en même temps que le méthyl-diéthylcarbinol.

Les produits solubles dans la soude (3 gr.) après cristallisation dans l'éther de pétrole sont identifiés avec l'aminocrésol.

La solution éthérée III donne également 6,5 gr. d'aminocrésol.

Etude des produits basiques. Leur poids brut est 5,1 gr. On en retire par distillation sous 15 mm. 0 gr. 9 bouillant de 75° à 100°, un mélange d'aniline et d'éthylaniline (séparées par acétylation), et environ 1 gr. d'acétanilide qui passe jusqu'à 200° sous 15 mm. et qui fond à 112°.

La solution éthérée II donne après l'évaporation de l'éther

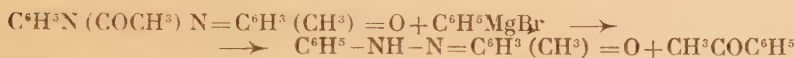
5 gr. d'un produit de point de fusion 102°. En recristallisant dans l'éther de pétrole (70°-100°) on obtient l'acétanilide fondant à 112°. En tenant compte de ce qui a été retiré des produits basiques, le rendement en acétanilide est de 60 %.

Les gaz dégagés au cours de la réaction fournissent 2 gr. de dibromoéthane.

Action du bromure de phénylmagnésium

1°2 MOL. DE C⁶H⁵MgBr

Si le groupe acétyle se trouve sur l'oxygène on doit obtenir ici le méthyldiphénylcarbinol. Mais s'il se trouve sur l'azote, il devrait se former de l'acétophénone.



La recherche, dans une même réaction, de ces deux corps, n'est pas facile; car pour ne pas déshydrater le méthyldiphénylcarbinol, j'ai évité toute distillation. J'ai fait deux essais : le premier afin d'isoler dans les meilleures conditions le méthyldiphénylcarbinol, et l'autre en vue d'isoler l'acétophénone.

La préparation de l'organomagnésien est la même dans les deux cas. On utilise 2,4 gr. de Mg, 15,7 gr. de bromobenzène et 100 cm³ d'éther ; on condense avec 10 gr. d'acétyl -(benzène-azo-p.-crésol) introduit en solution dans 250 cm³ d'éther. Puis le mélange est chauffé deux heures au bain-marie. Au cours du chauffage il se forme un précipité.

1^{er} *essai*. — L'organomagnésien est décomposé par l'eau seule suivant la méthode habituelle et l'éther est décanté. Ensuite le résidu de magnésie est extrait par l'alcool chaud. Par refroidissement, le benzène-azo-p.-crésol se dépose dans la solution alcoolique, il a été identifié par son P. F. (107°).

La solution étherée décantée est tout d'abord lavée par la potasse à 15 % pour éliminer le phénol (qui vient de l'oxydation du bromure de phénylmagnésium) et la plus grande quantité possible du benzène-azo-p.-crésol ; puis la solution étherée est évaporée d'abord au bain-marie. Le résidu liquide est abandonné à l'air jusqu'au moment où il se prend en masse. On le reprend par l'éther de pétrole qui dissout seu-

lement le diphényle et le méthylidiphénylcarbinol. Ce dernier corps étant moins soluble, précipite le premier lorsqu'on évapore l'éther de pétrole. Essoré et lavé, il fond à 78° et le mélange avec un échantillon de méthylidiphénylcarbinol fond à 81°. On a isolé 2 gr. 5 de méthylidiphénylcarbinol. Le rendement est de 32 %.

2° *essai*. — Pour déceler la présence de l'acétophénone j'ai décomposé le magnésien avec l'acide chlorhydrique sans tenir compte d'une déshydratation éventuelle de l'alcool tertiaire. Après la décomposition, la solution étherée décantée est séchée et l'éther distillé ; puis le résidu a été soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau.

Le produit entraîné est séparé de l'eau par une extraction étherée. L'éther chassé, le produit est dissous dans l'alcool puis traité par la semicarbazide libérée de son chlorhydrate au moyen du carbonate de potassium. Après un contact de quelques jours on a laissé le mélange s'évaporer à l'air et on a retrouvé uniquement le diphényle.

ACTION DE 2 MOL. DE BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM SUR L'ACÉTYL-(BENZÈNE-AZO-P. PSEUDOBUTYLPHÉNOL)

L'organomagnésien est préparé à partir de 2.2 gr. (2.2 mol.) de Mg, 10 gr. de bromure d'éthyle et 75 cm³ d'éther dans lequel nous avons introduit 10 gr. d'acétyl-(benzène-azo-p. pseudobutylphénol, dissous dans 150 cm³ d'éther.

On isole 0,3 gr. de méthyl-diéthylcarbinol.

Mais le résidu de l'entraînement étant complètement résinifié, nous n'avons pas pu identifier le benzène-azo-p. pseudobutylphénol.

Je disposais de trop peu d'acétyl-(benzène-azo-p. pseudobutylphénol) pour étudier l'action de 6 mol. de magnésien sur ce composé.

Toutefois l'analogie des résultats obtenus, d'une part, dans la condensation des oxyazoïques libres du p. crésol et du pseudobutylphénol avec le bromure d'éthylmagnésien (pp. 43 et 54) et, d'autre part, dans la condensation des dérivés acétylés avec 2 mol. de C²H⁵MgBr (pp. 65 et 68) permet de penser que l'acétyl-(benzène-azo-p. pseudobutylphénol) réagirait de la même façon que le dérivé du p. crésol en présence de 6 mol. de magnésien.

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours des recherches qui viennent d'être exposées peuvent être ainsi résumées :

L'étude de l'absorption dans le visible et dans l'ultra-violet moyen d'un certain nombre de composés o . oxyazoïques et de leurs dérivés acétylés et éthoxylés conduit à penser que l'équilibre qui existe entre les deux formes tautomères (azoïque et quinonehydrazoïque) des oxyazoïques est déplacé en faveur de la forme quinonique quand on remplace sur le noyau aromatique un groupe CH_3 par un groupe pseudobutyle.

L'équilibre est déplacé dans le même sens si l'on introduit dans la molécule un groupe sulfonique.

Les o . oxyazoïques acétylés que j'ai étudiés ont des spectres d'absorption tout à fait semblables à ceux des azocarbures correspondants ; on peut en déduire que le groupe acétyle se trouve fixé sur l'oxygène phénolique. Cette dernière constatation est confirmée par le comportement chimique de ces dérivés acétylés vis-à-vis des organomagnésiens.

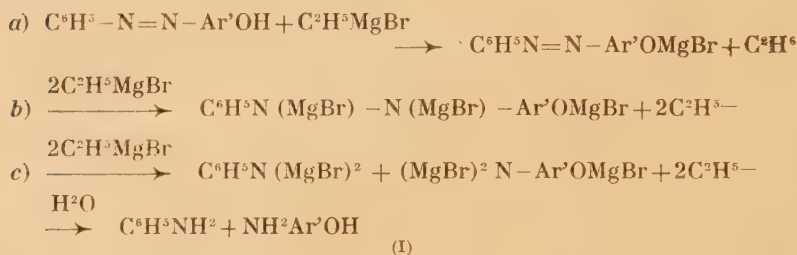
J'ai soumis à l'action des dérivés organomagnésiens quelques-uns des composés ortho-oxyazoïques que j'avais étudiés du point de vue de leurs propriétés spectrales.

Le benzène-azo-p . crésol, le benzène-azo-p . pseudobutyl-phénol et le benzène-azo- β naphtol réagissent tout d'abord par leur groupement hydroxyle sur le bromure d'éthylmagnésium ; puis la fonction azoïque subit deux réactions simultanées qu'on peut représenter par les schémas I et II.

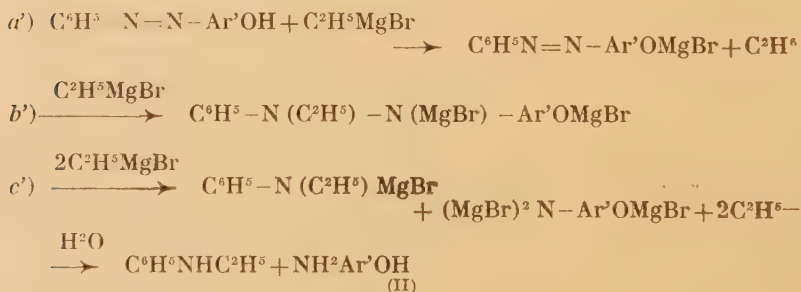
I. — La première réaction correspond à la réduction totale du groupe azoïque avec formation d'aniline et d'aminophénol ; cette réaction, analogue à celle que Taurins a signalée pour le

p. oxyazobenzène, s'accompagne d'un important dégagement gazeux, dans lequel j'ai caractérisé la présence d'éthylène.

Pas plus que Taurins je n'ai pu isoler de dérivé hydrazoïque qui correspondrait à la phase *b*) du schéma I.



II. — Dans la deuxième réaction, le bromure d'éthylmagnésium s'additionne d'abord sur le groupe azoïque, donnant naissance à un dérivé hydrazoïque monoéthylé (stade *b'*). Puis deux nouvelles molécules de réactif de Grignard entrent en jeu et provoquent la réduction totale du composé *b'*) comme dans le schéma précédent. Finalement on aboutit, après l'hydrolyse, à l'éthylaniline et à l'o. aminophénol.



L'ensemble de ces deux réactions conduit à un mélange composé essentiellement d'aniline, d'éthylaniline et d'o. aminophénol. Taurins n'avait pas signalé la réaction d'alcoylation (II) dans le cas du p. oxyazobenzène. En reprenant ses expériences j'ai pu montrer qu'elle a lieu aussi, quoique dans des proportions beaucoup plus faibles.

Avec le benzène-azo-p. crésol et le benzène azo-p. pseudo-butylphénol, j'ai pu isoler, mais avec un très faible rendement, un produit solide qui correspond au dérivé hydrazoïque monoéthylé formé au stade *b'*). Malheureusement je l'ai obtenu en

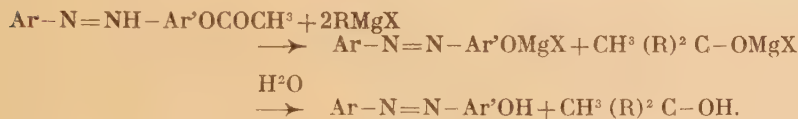
quantité trop faible pour établir complètement sa constitution.

Les réactions I et II se font dans des proportions qui varient suivant les conditions opératoires. L'influence du groupe pseudobutyle dans la réaction magnésienne avec les o. oxyazoïques se manifeste peu, sinon par la plus faible oxydabilité des produits formés.

En faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur le benzène-azo-p. crésol, on observe seulement la réaction I.

L'éther-oxyde éthylique du benzène-azo-p. crésol condensé avec C^2H^5MgBr ne donne également que la réaction I.

Si l'on traite les dérivés acétylés du benzène-azo-p. crésol, du benzène-azo-p. pseudobutylphénol, du p. oxyazobenzène, par deux molécules de bromure d'éthylmagnésium ou de phénylmagnésium, il se forme un alcool tertiaire et l'oxyazoïque est mis en liberté. Ces résultats sont d'accord avec la formule que j'ai attribuée à ces dérivés acétylés, d'après leurs propriétés spectrales.



En présence d'un excès de bromure d'éthylmagnésium, soit 6 molécules, le dérivé acétylé du p. oxyazobenzène réagit d'abord par sa fonction éther-sel, puis la réaction se poursuit sur l'oxyazoïque suivant le schéma I décrit plus haut.

Avec le dérivé acétylé d'un ortho-oxyazoïque, l'acétoxybenzène-azo-p. crésol, il se forme comme on pouvait s'y attendre l'aniline, l'éthylaniline, l'o. amino-p. crésol qui correspondent aux réactions I et II. Mais en même temps, il apparaît une quantité importante d'acétanilide. La formation de ce corps peut difficilement s'interpréter sans admettre qu'au cours de la condensation magnésienne le groupe acétyle migre de l'oxygène à l'azote, migration qu'avait observée Goldschmidt au cours de la réduction du même acétoxyazoïque.

En résumé, nous voyons que l'action des dérivés organomagnésiens sur le groupe azoïque dépend étroitement de la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent sur les noyaux aromatiques reliés à la fonction azoïque. Elle dépend aussi de la position ortho ou para occupée par ces groupements.

Au cours de ce travail, j'ai préparé un certain nombre de

corps qui, à ma connaissance, n'avaient pas encore été signalés :

benzène-azo-p . pseudobutylphénol,
acétyl-(benzène-azo-p . pseudobutylphénol),
 β naphthalène-azo-p . n . butylphénol,
 β naphthalène-azo-p . pseudobutylphénol,
acétyl-(β naphthalène-azo-p . pseudobutylphénol),
sel sodique de l'ac. (benzène-azo-)-2-naphthalènesulfonique-5,
sel potassique de l'ac. benzène-p . sulfonique-azo-p . pseudobutylphénol,
1-amino-2-hydroxy-5-pseudobutylbenzène,
son dérivé monoacétylé,
son dérivé tracétylé.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Emission de la lumière ultraviolette
par les réactions chimiques**

VU ET APPROUVÉ :

Paris le 8 Juillet 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

IMPRIMERIE F. DESHAYES
83, RUE DE LA SANTÉ, PARIS.
